ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

12. BAND, HEFT 6

MIT 21 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Juni 1931

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

L. Ebert und *G. Kortüm*, Lichtelektrische Polarimetrie. I. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 4. 31.)

K. L. Wolf und *W. Herold*, Über die Ultraviolettabsorption von Benzolderivaten und die Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten. (Mit 19 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 4. 31.)

Ernst Bergmann und *Leo Engel*, Energetische Betrachtungen an organischen Halogeniden. Eine neue Methode zur Bestimmung von Atomradien. (Eingegangen am 19. 4. 31.)

Ernst Bergmann und *Leo Engel*, Dipolmoment und räumlicher Bau einiger organischer Halogenide. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 4. 31.)

Eduard Hertel und *Kurt Schneider*, Theorie der Kristallisation von komplex-isomeren Modifikationen. Kristallstruktur eines Paares komplex-isomerer Modifikationen. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 4. 31.)

G. B. Kistiakowsky und *P. E. Millington*, Die Reaktionsträgheit der angeregten Atome. (Eingegangen am 5. 5. 31.)

Ivar Oftedal, Zur Kristallstruktur von Tysonit $(Ce, La, \ldots)F_3$. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 5. 31.)

Hans-Joachim Schumacher und *Gerhard Stieger*, Die photochemische Bildung von Phosgen. VI. Der Einfluss des Drucks und der Gefässdimensionen auf die photochemische Phosgenbildung. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 5. 31.)

H. G. Grimm, *H. Ruf* und *H. Wolff*, Über den Zusammenhang zwischen Molekülbau und Reaktionsgeschwindigkeit bei der Vereinigung von Triäthylamin und Äthyljodid in verschiedenen Lösungsmitteln. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 5. 21.)

Hans-Joachim Schumacher und *Gerhard Stieger*, Die photochemische Bildung von Phosgen. VII. Die durch belichtetes Chlor sensibilisierte Kohlensäurebildung. (Eingegangen am 1. 5. 31.)

W. Jost und *H. Schweitzer*, Die Reaktion von vorbelichtetem Chlor mit Wasserstoff. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 13. 5. 31.)

Über die elektrischen Momente der stereoisomeren Hydrobenzoine.

7. Mitteilung über Dipolmomente und Bau organischer Verbindungen[1]).

Von

Arnold Weissberger und Rudolf Sängewald.

(Aus dem Chem. Laboratorium und dem Physikal. Institut der Universität Leipzig.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 3. 31.)

Die elektrischen Momente der stereoisomeren Hydrobenzoine werden bei 25° gemessen und die Einflüsse gewinkelter Substituenten auf die Momente von Meso- und Racemformen erörtert. Es wird gezeigt, dass zur Bestimmung von Dipolmomenten auch Messungen in übersättigten Lösungen zu verwenden sind. Dabei werden die Momente von *d*-Weinsäuredimethylester und Traubensäuredimethylester angegeben.

Wie früher mitgeteilt wurde[2]) unterscheiden sich die stereoisomeren α, β-Dichlor-α, β-diphenyläthane, die Stilbendichloride, beträchtlich in ihren elektrischen Momenten. Bei 25° hat α-Stilbendichlorid ein Moment von $1{\cdot}27 \cdot 10^{-18}$, β-Stilbendichlorid ein solches von $2{\cdot}75 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. Hieraus war zu schliessen, dass die $-CHClC_6H_5$-Gruppen um die Äthan$-C-C$-Bindungen nicht frei drehbar, sondern bestimmte Lagen bevorzugt sind.

A. Weissberger und H. Bach konnten nun zeigen, dass α-Stilbendichlorid die Mesoform, β-Stilbendichlorid die Racemform ist[3]). Die erste hat also das kleinere Moment.

Das ist bei einem Äthanderivat mit axialsymmetrischen Substituenten zu erwarten:

Es ist zu erwarten und hat sich gezeigt, dass die symmetrischsten Lagen eines Moleküls, d. h. diejenigen, in denen sich gleiche Substituenten zueinander in trans-Stellungen befinden, durch besondere Stabilität ausgezeichnet sind[4]), und man darf annehmen, dass die

[1]) Frühere Veröffentlichungen dieser Reihe: Physikal. Z. **29**, 272. 1928; Z. physikal. Ch. (B) **3**, 367. **5**, 237. 1929; Physikal. Z. **30**, 268, 792. 1929; Z. physikal. Ch. (B) **9**, 133. 1930. [2]) Z. physikal. Ch. (B) **9**, 133. 1930. [3]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1095. 1931. [4]) P. Debye, Physikal. Z. **31**, 142. 1930; R. Wierl, Physikal. Z. **31**, 366. 1930; vgl. ferner K. Weissenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1526. 1926; L. Meyer, Z. anorg. Ch. **43**, 747. 1930.

Stabilität eines Moleküls in dieser Lage um so grösser ist, je mehr paarweise gleiche Substituenten zugleich in trans-Stellungen sein können. Sind aber Substituenten an benachbarten aliphatischen Kohlenstoffatomen in trans-Stellung, so kompensieren sich die durch sie verursachten elektrischen Momente[1]). Bei einer Mesoform (Konfiguration I, S. 402) befinden sich nun dann, wenn ein Paar gleicher Substituenten in trans-Stellung zueinander ist, auch alle übrigen Substituenten paarweise in trans-Lage. Bei einer optisch aktiven Verbindung bzw. einem Racemat oder Antipodengemisch (Konfiguration II) kann dagegen jeweils nur ein Substituentenpaar zueinander in trans-Stellung sein.

Bei den α, β-Dioxy-α, β-diphenyläthanen, Hydrobenzoin (Mesoform) und iso-Hydrobenzoin (Antipodengemisch), fanden wir bei 25° die folgenden Dipolmomente:

Hydrobenzoin $\mu = 2{\cdot}0_5 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.
iso-Hydrobenzoin $\mu = 2{\cdot}6_7 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.

Die Messungen waren wegen der geringen Löslichkeit der Substanzen sehr schwierig. Dank einigen Massnahmen, über die im Versuchsteil näher berichtet wird, gelang es aber doch, die Verschiedenheit der Momente einwandfrei nachzuweisen. A. E. Eide und O. Hassel[2]), die die Verbindungen wegen der Löslichkeitsverhältnisse bei höherer Temperatur (60°) untersuchten, haben dagegen für das Hydrobenzoin ein Moment von $2{\cdot}33 \cdot 10^{-18}$, für das iso-Hydrobenzoin ein solches von $2{\cdot}39 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh., d. h. übereinstimmende Momente angegeben.

Bei der Bewertung dieser Momente ist, wie schon früher von dem einen von uns (Weissberger) betont wurde[3]), zu bedenken, dass die Hydrobenzoine im Unterschied zu den Stilbendichloriden, in denen sämtliche an den Äthan-Kohlenstoffatomen sitzenden Substituenten axialsymmetrisch sind, gewinkelte Oxygruppen enthalten. Durch diese gewinkelten Substituenten wird der sterische Bau eines Moleküls ausserordentlich kompliziert. Man kann aber versuchen, durch verschiedene Überlegungen eine Vorstellung von dem Einfluss solcher Substituenten auf die elektrischen Momente von Meso- und Racemformen zu gewinnen[4]):

[1]) J. Errera, J. Physique (6) **6**, 390. 1925; Physikal. Z. **27**, 764. 1926.
[2]) A. E. Eide und O. Hassel, Tidskr. Kemi Bergvaesen Nr. 8, 1930; Z. Elektrochem. **36**, 735. 1930. [3]) Z. Elektrochem. **36**, 737. 1930. [4]) Wir diskutieren diese Frage der Anschaulichkeit halber speziell für Äthanderivate. Mutatis mutandis gelten diese Darlegungen natürlich auch für andere Verbindungen.

Nimmt man an, dass in einem Äthanderivat je ein an den beiden C-Atomen sitzender Substituent gewinkelt und frei[1]) drehbar ist, so zeigt eine einfache Rechnung[2]) für die elektrischen Momente von Meso- und Racemformen eine starke Angleichung in allen Lagen um die Äthan—C—C-Achse. Unter Voraussetzungen, die für das elektrische Moment des d, l-Stilbendichlorides bei trans-Stellung 0, bei cis-Stellung 3·42 und bei freier Drehbarkeit $2{\cdot}31 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. und für das meso-Stilbendichlorid in entsprechenden Lagen der Chloratome die Momente 0·52, 2·61 und $2{\cdot}31 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. liefern, ergeben sich für iso-Hydrobenzoin bei entsprechenden Lagen der O-Atome die Momente 2·22, 2·23 und 2·15 und für Hydrobenzoin die Momente 2·13, 2·32 und $2{\cdot}15 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.

Diese Verflachung der Kurve der potentiellen Energie bei Drehung um die Äthan—C—C-Bindung durch gewinkelte Substituenten muss weiter eine grössere Empfindlichkeit der Moleküle gegenüber wachsender kinetischer Energie bedingen; eine Steigerung der Messtemperatur wird also bei ihnen leichter als bei Verbindungen mit axialsymmetrischen Substituenten zur Auslösung praktisch freier Drehbarkeit, d. h. zum völligen Verschwinden des Unterschiedes in den elektrischen Momenten von Meso- und Racemformen führen.

Die freie Drehbarkeit der gewinkelten Substituenten ist freilich eine Voraussetzung, die für cis-Lagen an der Äthan—C—C-Achse bestimmt nicht erfüllt ist. Das ergeben unsere Beobachtungen an den para-, meta- und ortho-Dialkoxybenzolen[3]); denn das Sinken ihrer Momente in der angegebenen Reihenfolge und die auffallende Kleinheit der Momente der ortho-Dialkoxybenzole zeigen, dass sich die Alkoxygruppen (—O—R) unter Drehung um die Kernkohlenstoff-O-Bindungen um so mehr voneinander, d. h. in Lagen

$$\begin{matrix} & C & & C & \\ & | & & | & \\ R\diagup & O & & O & \diagdown R \end{matrix}$$

spreizen, je näher die C-Atome, an die sie gebunden sind, beieinander stehen. Diese Spreizung aber wirkt, wie das folgende zeigt, bei den fraglichen Meso- und Racemformen wieder im Sinne einer Angleichung ihrer Momente, auch wenn bestimmte Lagen der Äthankohlenstoffatome um die Achsen ihrer Bindung bevorzugt sind.

---

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **9**, 133. 1930. Absatz a). [2]) Erscheint demnächst in der Physikal. Z. [3]) Physikal. Z. **30**, 792. 1929, und zwar 794.

Wenn in den durch die Fig. 1 und 2 veranschaulichten Molekülen ein Substituentenpaar, nehmen wir an es sei β, gewinkelt ist, dann wird dessen Drehbarkeit um die $C-\beta$-Bindungen nach den Erfahrungen an den Dialkoxybenzolen bei Molekülen der Konfiguration I in der gezeichneten Lage freier sein als in jeder anderen. Diese Lage selbst ist aber nach dem eingangs Gesagten in Molekülen der Konfiguration I gegenüber Molekülen der Konfiguration II mit trans-Lagen der β-Gruppen bevorzugt. So ergibt sich, dass die Wahrscheinlichkeit für die Existenz von Molekülen, in denen die gewinkelten Gruppen, z. B. die Oxygruppen in den Hydrobenzoinen, grösste Rotationsfreiheit

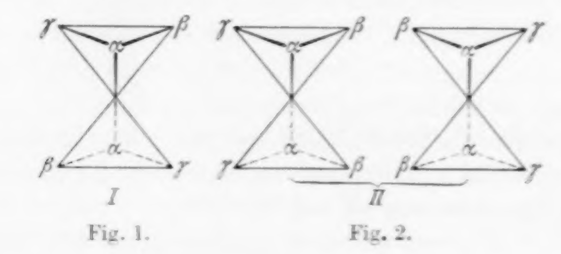


Fig. 1. Fig. 2.

haben, bei den Mesoformen grösser ist als bei den aktiven bzw. Racemformen. In diesen sind dagegen diejenigen Moleküle begünstigter, in denen sich die gewinkelten Gruppen unter Drehung um die $C-\beta$-Bindungen voneinander spreizen. Die Polarität gewinkelter Substituenten tritt also bei den Mesoformen im Dipolmoment der Moleküle mehr zutage als bei den aktiven oder Racemformen, und es ergibt sich wiederum eine Angleichung der Dipolmomente der beiden Formen.

Wegen der Differenzierung der Momente, die wir bei tieferer Temperatur gegenüber den Messungsergebnissen von Eide und Hassel fanden, ist man versucht anzunehmen, dass die Wärmeenergie bei 25° nicht mehr genügt, die innermolekularen orientierenden Kräfte glatt zu überwinden, während sie bei 60° hierfür ausreicht. Es könnte aber auch sein, dass die Messungen von Eide und Hassel einen Unterschied der Momente von der Grösse, wie wir ihn bei 25° fanden nicht ausschliessen und die Momente der Hydrobenzoine bei 60° mit denen bei 25° identisch sind. Herr O. Hassel ist wegen des Interesses, das die Untersuchungen bei 60° im Hinblick auf eine etwaige Änderung der Momente mit der Temperatur haben, damit beschäftigt, die Messungen Eides mit unseren Substanzen zu wiederholen.

Dass die Spreizung der gewinkelten Substituenten für die Angleichung der Dipolmomente bei Meso- und Racemformen eine Rolle spielt, dürfte das Folgende zeigen.

Wie bei den Stilbendichloriden hat auch bei den Hydrobenzoinen die Mesoform das kleinere elektrische Moment, und ebenso liegen die Verhältnisse bei den Dichlorbernsteinsäuremethylestern[1]. In ihnen sind, vergleicht man sie mit den Stilbendichloriden, die axialsymmetrischen Phenylreste durch Carbomethoxygruppen ($-COOCH_3$) ersetzt und ihre Mesoform hat ein Dipolmoment von $2{\cdot}47 \cdot 10^{-18}$, die Racemform ein solches von $2{\cdot}93 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.

Ersetzt man in der Formel der Stilbendichloride aber Chloratome und Phenylreste durch gewinkelte — Oxy- und Carbäthoxy- ($-COOC_2H_5$) — Gruppen, so erhält man die stereoisomeren Weinsäurediäthylester und von diesen hat der meso-Weinsäurediäthylester das grössere Moment [$\mu_{38^\circ} = 3{\cdot}69 \cdot 10^{-18}$ gegenüber $3{\cdot}16 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.[2]].

Dieses Ergebnis lässt sich damit erklären, dass bei Anwesenheit von vier paarweise gleichen gewinkelten Gruppen an den Äthan-Kohlenstoffatomen der an den Dialkoxybenzolen studierte Spreizungseffekt den Effekt der trans-Einstellung der gleichen Substituenten an den Äthan-Kohlenstoffatomen unter deren Drehung um die Äthan$-C-C$-Bindung überwiegt. Mit einer Befreiung der Drehbarkeit der Äthan-Kohlenstoffatome wegen des Ersatzes von axialsymmetrischen durch gewinkelte Substituenten ist es dagegen nicht zu deuten[3] und soweit wir die Verhältnisse übersehen auch nicht mit der eigenartigen Summation der gewinkelten Gruppen.

Beschreibung der Versuche.

Die Dipolmessungen erfolgten in benzolischen Lösungen. Die Messmethode sowie ein graphisches Ausgleichsverfahren der Ergebnisse, welches besonders bei schlecht löslichen Stoffen unentbehrlich ist, sind an anderer Stelle[4] beschrieben worden. Der prozentuale Fehler

[1] O. Hassel und E. Næshagen, Tidskr. Kemi Bergvæsen 1930, Chem. Ztrblt. 1931, I. 893. [2] K. L. Wolf, Trans. Farad. Soc. **26**, 315. 1930. [3] Wäre sie es, die die Angleichung der Momente von Meso- und Racemformen mit gewinkelten Substituenten bewirkt, so müsste man auch erwarten, dass die Weinsäureester bei der Messtemperatur von 38° keine Unterschiede in ihren Momenten mehr hätten, da vier gewinkelte Substituenten die Energiemaxima offenbar noch mehr verflachen als zwei. [4] A. Weissberger und R. Sängewald, Physikal. Z. **30**, 792. 1929.

in der Gesamtpolarisation des gelösten Stoffes[1]) ist umgekehrt proportional der Konzentration, kann also bei kleinem Molenbruch der Lösung sehr erheblich werden. Nun gestattet aber die schlechte Löslichkeit des Hydro- und iso-Hydrobenzoins bei 25° nur Messungen bei sehr kleinen Konzentrationen. In nicht übersättigten Lösungen kann man bei dieser Temperatur Hydrobenzoin etwa bis 0·22 Molproz. iso-Hydrobenzoin bis etwa 0·42 Molproz. messen. Deshalb wurden zur Erreichung grösserer Messgenauigkeit die folgenden Massnahmen getroffen:

1. wurde die Zahl der Einzelmessungen gegenüber der bei anderen Momentbestimmungen erhöht.

2. wurde auch in übersättigten Lösungen gemessen.

Lösungen, welche bei 60° hergestellt wurden, gestatteten bei 25° beim Hydrobenzoin noch Messungen in Konzentrationen von 0·28 Molproz., beim besser löslichen iso-Hydrobenzoin in solchen von 0·45 Molproz.

Es besteht kein Grund zu der Annahme, dass die dielektrischen Eigenschaften von Lösungen bei Übersättigung eine Diskontinuität zeigen. Die aus übersättigten Lösungen ermittelten Polarisationswerte des gelösten Stoffes stimmten in der Tat beim Hydro- und iso-Hydrobenzoin innerhalb der Fehlergrenzen mit denen überein, die bei sehr kleinen Konzentrationen aus nicht übersättigten Lösungen gewonnen wurden. Allerdings sind diese Fehlergrenzen in unserem Falle verhältnismässig gross. Es ist daher von Wichtigkeit, die Bedeutungslosigkeit einer Übersättigung bei Dipolmessungen in verdünnten Lösungen auch aus genaueren Messungen an besser löslichen Substanzen zu ersehen. So haben wir das Moment des relativ gut löslichen *d*-Weinsäuredimethylesters in nicht übersättigten Lösungen (0·59 bis 1·05 Molproz.) zu 2·93 bestimmt, während der schlecht lösliche, im Bereiche von 0·45 bis 0·85 Molproz. ausschliesslich in übersättigten Lösungen messbare Traubensäuredimethylester das Moment 2·92 ergab. Also eine vollkommene Übereinstimmung zweier als identisch zu erwartender Momente trotz Messungen in einem Falle in ungesättigten, im anderen Falle in übersättigten Lösungen.

3. Wurde der in die Lösungen eintauchende variable Einplatten-Drehkondensator verbessert. Der Messbereich wurde durch zwei feste Anschlagzapfen genau fixiert, die Achse wurde, um elastische

[1]) Loc. cit. Formel 10.

Spannungen zu vermeiden, nur einmal und zwar in einem Konus gelagert, Spannungszuführung durch Federn wurde vermieden, da deren Deformation beim Drehen des Kondensators zu nicht konstanten Kapazitätsänderungen führen kann. Es ist bemerkenswert, dass der Kapazitätswert dieses Kondensators im reinen Lösungsmittel innerhalb eines Jahres einen Gang zeigte. Maximal- und Minimalwert unterschieden sich in dieser Zeit um etwa 2·5 % des Gesamtkapazitätswertes. Der Grund dafür dürfte in langsamen Veränderungen der zur Montage dienenden Pertinaxplatte zu suchen sein. Es sind aber auch kleine tägliche Kapazitätsschwankungen von etwa 2‰ bemerkbar. Die durch die Veränderung des Kondensators möglichen Fehler in den DK-Bestimmungen der Lösungen wurden vermieden, indem vor und nach jeder Kapazitätsmessung eine solche in reinem Benzol ausgeführt und deren Mittelwert der DK-Bestimmung zugrunde gelegt wurde. Die Abweichung der Werte jener beiden Messungen von reinem Benzol betrug stets weniger als ±0·3‰. Wir halten diese Arbeitsweise für empfehlenswert, weil man sich bei ihr von dem Verhalten seiner Apparatur am einfachsten Rechenschaft gibt.

Es bedeutet in den folgenden Tabellen:

μ = das Dipolmoment in elektrostat. Einh.,

f_2 = den Molenbruch des gelösten Stoffes (in Prozenten),

$d_{4^\circ}^{25^\circ}$ = die Dichte der Lösung
ε = die DK der Lösung
n^2 = das Quadrat des Brechungsindex der Lösung } bei 25° C,

$P_{1,2}$ = die gesamte Molekularpolarisation des Flüssigkeitsgemisches (in Kubikzentimetern),

$P''_{1,2}$ = den optischen Anteil dieser Gesamtpolarisation (ermittelt durch Ersetzen von ε durch n^2),

P_2 = die gesamte Molekularpolarisation des gelösten Stoffes (in Kubikzentimetern),

P''_2 = den optischen Anteil der Gesamtpolarisation des gelösten Stoffes (in Kubikzentimetern),

$P_2 - P''_2$ ist dann die Polarisation des gelösten Stoffes infolge der Orientierung permanenter Dipole; aus ihr berechnet sich für eine Temperatur von 298° abs. das Dipolmoment μ nach der Formel $\mu = 0{\cdot}21963 \cdot 10^{-18} \sqrt{P_2 - P''_2}$ elektrostat. Einh.

Hydrobenzoin in Benzol. 25·0 ± 0·1°.

f_2 (Proz.)	$d_{4°}^{25°}$	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$	Bemerkungen
0	0·8731	2·2820	2·2427	26·763	26·184	nicht übersättigt
0·1815	0·8746	2·2921	—	26·948	—	
0·2015	0·8748	2·2978	—	27·032	—	
0·2122	0·8748	2·2935	—	26·971	—	
0·2419	0·8748	2·2999	2·2440	27·089	26·266	übersättigt
0·2638	0·8749	2·3018	2·2440	27·114	26·277	
0·2672	0·8750	2·2993	2·2440	27·082	26·267	
0·2801	0·8750	2·2993	2·2443	27·098	26·287	

$$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 123{\cdot}2 \qquad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 36{\cdot}12 \qquad P_2 = 150 \quad P''_2 = 62{\cdot}3$$

$\mu = \mathbf{2{\cdot}0_6 \cdot 10^{-18}}$ (P''_2 berechnet = 62·456)

iso-Hydrobenzoin in Benzol. 25·0 ± 0·1°.

f_2 (Proz.)	$d_{4°}^{25°}$	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$	Bemerkungen
0	0·8731	2·2820	2·2427	26·763	26·184	nicht übersättigt
0·2651	0·8751	2·3113	2·2443	27·251	26·268	
0·3478	0·8755	—	2·2445	—	26·296	
0·3918	0·8759	2·3255	—	27·495	—	
0·4155	0·8760	2·3258	—	27·499	—	
0·4445	0·8761	2·3267	2·2449	27·518	26·299	übersättigt
0·4461	0·8761	—	2·2455	—	26·337	
0·4515	0·8764	2·3276	—	27·534	—	
0·4789	0·8766	2·3295	—	27·570	—	

$$\frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 183{\cdot}4 \qquad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 35{\cdot}72 \qquad P_2 = 210 \quad P''_2 = 61{\cdot}9$$

$\mu = \mathbf{2{\cdot}6_7 \cdot 10^{-18}}$ (P''_2 berechnet = 62·456)

d-Weinsäuredimethylester in Benzol 25·0 ± 0·1°.

f_2 (Proz.)	$d_{4°}^{25°}$	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$	Bemerkungen
0	0·8731	2·282	2·2427	26·763	26·184	
0·5892	0·8772	2·352	2·2404	27·854	26·223	nicht übersättigt
0·8507	0·8789	2·381	2·2398	28·295	26·249	
1·0529	0·8801	2·411	2·2396	28·750	26·278	

$$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 185 \qquad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 8{\cdot}68 \qquad P_2 = 212 \quad P''_2 = 34{\cdot}9$$

$\mu = \mathbf{2{\cdot}9_3 \cdot 10^{-18}}$ (P''_2 berechnet 36·266)

Traubensäuredimethylester 25·0 ± 0·1°.

f_2 (Proz.)	$d_{4^\circ}^{25^\circ}$	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$	Bemerkungen
0	0·8731	2·282	2·2427	26·763	26·184	
0·4501	0·8765	2·334	2·2416	27·564	26·216	übersättigt
0·5877	0·8774	2·351	2·2416	27·829	26·235	übersättigt
0·8419	0·8781	2·384	2·2409	28·361	27·248	übersättigt

$$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 185 \qquad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 9{\cdot}40 \qquad P_2 = 212 \quad P''_2 = 35{\cdot}6$$

$\mu = 2{\cdot}9_2 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet 36·266)

Hydrobenzoin wurde nach der von A. Weissberger und H. Bach[1]) modifizierten Vorschrift von A. Breuer und Th. Zincke[2]) dargestellt. Umkristallisiert aus Alkohol, Schmp. 135° bis 136° (u) 136·5° bis 137·5° (k).

iso-Hydrobenzoin wurde als Nebenprodukt bei der Darstellung des Hydrobenzoins gewonnen und ferner nach A. Claus[3]) dargestellt. Umkristallisiert aus Wasser, Schmp. 119° bis 120° (u) 120° bis 121° (k).

d-Weinsäuredimethylester wurde dargestellt nach R. Anschütz und A. Pictet[4]). Schmp. nach Umkristallisation aus Benzol 48° bis 50° (u).

Traubensäuredimethylester wurde dargestellt nach R. Anschütz und A. Pictet[4]). Schmp. nach Umkristallisation aus Benzol 86·5° bis 88·5° (u).

[1]) J. pr. Ch. **127**, 260. 1930. [2]) Lieb. Ann. **198**, 150. 1879. [3]) Lieb. Ann. **137**, 92. 1866. [4]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 1175. 1880.

Über die Natur der einfachen Bindungen.

8. Mitteilung über Dipolmomente und Bau organischer Verbindungen[1].

Von

Arnold Weissberger.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 4. 31.)

Es werden Gründe dagegen geltend gemacht, dass sich in organischen Molekülen gewinkelte Gruppen an einfachen Bindungen starr gegeneinander in Lagen geringer Symmetrie einstellen.

In der 6. Mitteilung dieser Reihe[2]) wurden die möglichen Annahmen über die Natur einfacher Bindungen folgendermassen formuliert:

a) Die Atome sind um die einfachen Bindungen frei drehbar. Alle Lagen zwischen 0° und 360° haben die gleiche Wahrscheinlichkeit.

b) Die Atome nehmen infolge der gegenseitigen Anziehung und Abstossung der verschiedenen an ihnen sitzenden Atome und Gruppen eine (und zwar nur eine) stabile Gleichgewichtslage ein.

c) Hemmende Einflüsse (Anziehung und Abstossung der Substituenten) sind vorhanden, aber klein gegenüber der Wärmeenergie. In diesem Falle ist es mit den chemischen Erfahrungen auch verträglich, dass mehrere Konfigurationen durch Energieminima ausgezeichnet sind.

Durch die Verschiedenheit der elektrischen Momente der stereoisomeren inaktiven Stilbendichloride wurde für diese zuungunsten der Annahme a) entschieden.

Da der Grund für die Bevorzugung bestimmter Lagen um die Äthan—C—C-Bindungen in der gegenseitigen Beeinflussung der an diesen Kohlenstoffatomen sitzenden Gruppen zu sehen ist (siehe unten), darf dieser Befund auf die übrigen Äthanderivate mit mindestens zwei in ihren Bindungsmomenten[3]) verschiedenen Substituenten an jedem Äthan-Kohlenstoffatom übertragen werden.

---

[1]) 7. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (B) **12**, 399. 1931. [2]) A. Weissberger und R. Sängewald, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 133. 1930. [3]) A. Eucken und L. Meyer, Physikal. Z. **30**, 197. 1929. K. L. Wolf, Zt. physikal. Ch. (B) **3**, 128. 1929.

Es wurde ferner gesagt, dass die Spaltbarkeit in optische Antipoden für einige bicyclische Verbindungen im Sinne der Annahme b) entscheidet. Wie erwähnt wurde, ist der Grund für die Festlegung der Moleküle in den bestimmten Lagen die Grösse und Ladung der Substituenten in Orthostellung zu der die Ringe verknüpfenden Bindung. Es besteht deshalb natürlich eine gewisse, eben die durch die wirksamen[1]) Volumina der betreffenden Substituenten noch erlaubte, Schwingungsfreiheit.

Einen ganz extremen Standpunkt nehmen dagegen E. Bergmann und L. Engel[2]) ein, die die Annahme machen, dass durch einfache Bindungen verknüpfte Gruppen sich in einer bestimmten Lage um die Achse der einfachen Bindung festlegen. Sie nehmen das nicht nur bei den erwähnten bicyclischen Stoffen an, sondern auch bei Benzolderivaten mit para-ständigen gewinkelten Gruppen und bei Verbindungen des Typus $CH_2X.CH_2X$. Auf Grund dieser Vorstellung berechnen sie — ohne Berücksichtigung von Schwingungen[3]), von denen freilich gesprochen wird[4]) — mit Hilfe der Bindungsmomente aus den Dipolmomenten der betreffenden Stoffe, welche Winkel die Projektionen der Substituenten auf eine zur 1,4-Achse des Benzols bzw. zur Äthan—C—C-Bindung senkrechte Ebene miteinander bilden. Sie ziehen „aus den vorliegenden Dipolmessungen an Verbindungen des Typus CH_2X-CH_2X den Schluss, dass die fragliche räumliche Konfiguration in allen Fällen durch etwa denselben Winkel β charakterisiert ist, um den man die eine Molekülhälfte aus der Lage möglichster Näherung der Substituenten X gegen die andere verdrehen muss, um das Modell mit dem realen Molekül zur Deckung zu bringen. Dieser Winkel hat im Durchschnitt die Grösse $\beta = 130°$“[5]). Für den entsprechenden Winkel der CHO-Gruppen im p-Phthalaldehyd errechnen sie 85° 14′, „also nahezu 90°“.

So verlockend die Annahmen der genannten Autoren wegen der Möglichkeit, auf ihrer Grundlage übersichtliche Berechnungen mit

---

[1]) Vgl. R. Adams, J. Am. chem. Soc. **52**, 4471. 1930. A. Weissberger und R. Sängewald, Physikal. Z. **30**, 792. 1929, und zwar S. 794. [2]) E. Bergmann und L. Engel, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 111. 1930. [3]) Schwingungen um eine Mittellage können das elektrische Moment einer Verbindung in verschiedener Weise beeinflussen. Solche um eine trans-Lage, der an sich kein Moment entspricht, führen zu einem Moment, solche um eine cis-Lage, der das grösste Moment entspricht, verringern dieses. Bei Zwischenlagen wirken sie im einen oder anderen Sinne bzw. sind sie (in erster Näherung bei 90°) ohne Einfluss. [4]) Loc. cit., S. 130, 131. [5]) Physikal. Z. **32**, 263. 1931.

Hilfe von elektrischen Momenten anzustellen, sein mögen, so wenig wahrscheinlich sind sie:

Das Moment des *s*-Dichloräthans, mit dem BERGMANN und ENGEL speziell für dieses den Winkel β zu 120° berechnen, ist $1\cdot 8 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. [Nach den Messungen von L. MEYER[1]) sowie von R. SÄNGER[2]) dürfte dieser Wert um etwa $0\cdot 4 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. zu hoch liegen, sodass sich der fragliche Winkel etwas stumpfer ergibt.] Die beiden CH_2Cl-Gruppen können nun dadurch um etwa 4 Å auseinandergerückt werden, dass man sie in para-Stellung an einen Benzolring knüpft. Die in der Formel ←⬡→ durch Pfeile markierten Kohlenstoffbindungen werden dabei nicht verwinkelt. Das zeigt die elektrische Neutralität der mit gleichen axialsymmetrischen Atomen oder Gruppen in para-Stellung substituierten Derivate des Benzols. Das resultierende *p*-Xylylendichlorid hat ein Moment von $2\cdot 23 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.[3]). Unter Annahme freier Drehbarkeit a) um die Äthan—C—C-Bindung errechnet sich für das *s*-Dichloräthan der Wert $2\cdot 4 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.[4]), dem das Moment des *p*-Xylylendichlorids also nahe kommt. Die Übereinstimmung wird noch besser, wenn man eine nach Messungen von A. PARTS[5]) wahrscheinliche Verdrückung der Methankohlenstofftetraeder durch den Benzolring berücksichtigt.

Es darf hieraus in Übereinstimmung mit den Berechnungen von L. MEYER über den Einfluss des Abstandes auf die Drehbarkeit von Gruppen und dem Ergebnis des Vergleiches von *p*-Benzol- und *p, p'*-Diphenylderivaten mit gewinkelten Substituenten[6]) geschlossen werden, dass sich die Chlormethylengruppen in der durch den Benzolring bedingten Entfernung nicht mehr oder nur noch wenig beeinflussen und unter den Bedingungen der Messung alle Lagen von 0 bis 2π annähernd gleich wahrscheinlich sind.

Rechnet man nach BERGMANN und ENGEL mit dem Werte 2·23 für das *p*-Xylylendichlorid einen Winkel für die Chlormethylengruppen aus, so muss man nahezu 90° erhalten; denn der letztere von diesen Autoren auch für den *p*-Phthalaldehyd (siehe oben)

[1]) L. MEYER, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 27. 1930. [2]) R. SÄNGER, Physikal. Z. **32**, 21. 1931. [3]) A. WEISSBERGER und R. SÄNGEWALD, Z. physikal. Ch. (B) **9**. 133. 1930. [4]) H. SACK, Dipolmomente und Molekularstruktur, S. 359. Ergebn. d. exakt. Naturw. **8**. Berlin 1929. R. SÄNGER, Physikal. Z. **32**, 21. 1931. [5]) A. PARTS, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 312. 1931. [6]) A. WEISSBERGER und J. W. WILLIAMS, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 367. 1929. A. WEISSBERGER und R. SÄNGEWALD, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 237. 1929.

errechnete Winkel ergibt sich nach ihrer Rechenmethode immer dann, wenn die betreffenden Substituenten nach Annahme a) (S. 408) frei drehbar sind. Bei freier Drehbarkeit zweier gleicher Gruppen mit dem zur Drehachse senkrechten Vektor A ist nämlich das resultierende Moment $\mu = A\sqrt{2}$, und es ist als Diagonale im Quadrat ebenfalls $A\sqrt{2}$, wenn sich die Projektionen der beiden Vektoren A in einer zur Drehachse senkrechten Ebene unter 90° schneiden. Den letzteren Winkel für reell zu halten, erscheint ganz abwegig.

Es ist verständlich, dass sich die Chlormethylengruppen im Dichloräthan, wo sie einander wesentlich näher stehen als im *p*-Xylylendichlorid, stören, aber nicht, dass sie sich in der von Bergmann und Engel angenommenen Weise festlegen. Die gegenseitige Beeinflussung erfolgt dadurch, dass sich die gleich geladenen Atome abstossen und die verschieden geladenen anziehen[1]. Dabei werden, wie L. Meyer[2] ausführlich zeigte, je nach der kinetischen Energie der Moleküle zwei Lagen begünstigt: Bei Molekülen mit relativ niedriger kinetischer Energie sind die Lagen bevorzugt, in denen gleichgeladene Atome, z. B. die Chloratome im *s*-Dichloräthan, möglichst weit voneinander entfernt sind (trans-Stellung), da diese Lagen Minima der potentiellen Energie darstellen. Bei Molekülen von einer kinetischen Energie, die zur Rotationsanregung ausreicht, wird, sieht man von Komplikationen bei grossen Stosszahlen ab, in Lagen grösster potentieller Energie, also in denen, wo gleich geladene Atome einander am nächsten sind (cis-Stellung), eine Bremsung erfolgen, d. h. eine Begünstigung dieser Lagen. Vielleicht führen ausser diesen auch noch andere Gründe zu einer Begünstigung der cis-Lage. Hierfür könnten die Untersuchungen von L. Ebert und R. Büll[3] über das Gleichgewicht der Dichloräthylene zu sprechen, nach denen das cis-Isomere eine höhere Stabilität als die trans-Form hat[4].

Cis- und trans-Lagen sind aber solche hoher Symmetrie.

Bergmann und Engel nehmen dagegen ganz unsymmetrische Gebilde als stabil an. Macht man mit ihnen die Annahme,

---

[1]) Joh. Wislicenus, Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen, Abh. Sächs. Ges. **24**, 14 ff. 1887. A. Hantzsch, Stereochemie, Leipzig 1904, S. 66 ff. [2]) L. Meyer, Z. angew. Ch. **34**, 747. 1930. [3]) L. Ebert und R. Büll, Z. physikal. Ch. (A) **152**, 451. 1931. [4]) Vielleicht ist es möglich, in einem elektrischen Feld cis-*s*-Dichloräthan (mit elektrischem Moment) und trans-*s*-Dichloräthan (ohne Moment) voneinander zu trennen und die verschiedenen Konfigurationen nachzuweisen.

dass eine Verzerrung der Kohlenstofftetraeder in den Verbindungen des Typus $CH_2X \cdot CH_2X$ in erster Näherung zu vernachlässigen ist, so lässt sich das *s*-Dichloräthan in der durch die Figuren veranschaulichten Weise projizieren. Das ausgezogene gleichseitige Dreieck stellt eine Fläche des einen Tetraeders, das punktierte eine solche des anderen, der Punkt in der Mitte die Äthan—C—C-Achse, die Fig. 1 also ein Molekül in trans-Stellung dar. Die Fig. 2 entspricht einem Molekül in der nach BERGMANN und ENGEL stabilen Lage. Die Abstände zwi-

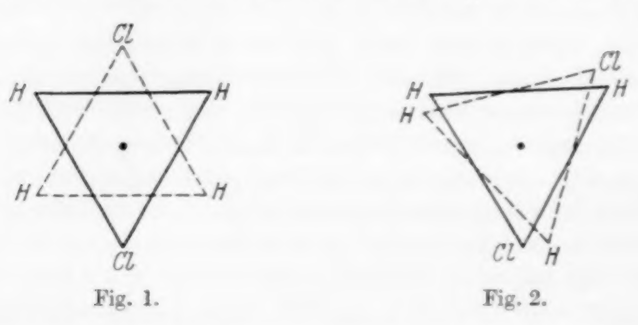


Fig. 1. Fig. 2.

schen dem Chloratom der einen und den beiden Wasserstoffatomen der anderen Molekülhälfte sind verschieden, ohne dass einzusehen wäre, wodurch die Verdrillung des Moleküls bedingt sein sollte; denn eine Analogie zu Fällen, wie dem des Wassermoleküls, wo die Polarisierbarkeit des negativen und daher grossen Sauerstoffatoms und die starke Annäherung der Protonen für die Verbindungslinie der drei Kerne einen Winkel erwarten lässt[1]), d. h. ein Gebilde mit dem cis-Dichloräthan entsprechender Symmetrie, besteht nicht.

[1]) F. HUND, Z. Physik **31**, 81. 1925. **32**, 1. 1925.

Berichtigung zu der Arbeit „Kristallbau der Verbindung Fe_2B".

Von

Gunnar Hägg.

(Eingegangen am 20. 1. 31.)

Die vom Verfasser früher angenommene Fe_2B-Struktur bekommt, wenn der vertikale Parameter der *Fe*-Atome genau $^1/_4$ ist, höhere Symmetrie als angegeben wurde. Die Analogie zwischen dieser Fe_2B-Struktur und der Struktur von $CuAl_2$ wird hervorgehoben.

Herr Dr. C. Hermann, Stuttgart, machte den Verfasser freundlicherweise auf einen Umstand aufmerksam, der in dem oben erwähnten Aufsatz[1]) übersehen wurde. Obwohl dadurch die erhaltene Atomgruppierung nicht beeinflusst wird, erschien eine Berichtigung doch angebracht.

Wenn der vertikale Parameter p der *Fe*-Atome genau $^1/_4$ wird, steigt nämlich die Symmetrie der Struktur von V_d^{11} auf D_{4h}^{18}. Dieses Verhalten entging dem Verfasser, weil bei der Raumgruppendiskussion die Raumgruppe D_{4h}^{18} infolge eines Rechenfehlers ausgeschlossen wurde. Die höchstsymmetrische mögliche Struktur wurde darum erst in V_d^{11} gefunden, wo die *Fe*-Atome einen Freiheitsgrad auch in der Richtung der tetragonalen Achse bekamen.

Ob die *Fe*-Atome in der genannten Richtung einen Freiheitsgrad besitzen (wobei p sehr nahe $^1/_4$ ist) oder nicht, lässt sich aus den experimentellen Daten nicht entscheiden. Von den diesen beiden Möglichkeiten entsprechenden Raumgruppen V_d^{11} und D_{4h}^{18} ist aber die letztere als diejenige mit der höchsten Symmetrie am wahrscheinlichsten.

Die von Friauf[2]) angegebene $CuAl_2$-Struktur ist mit der vom Verfasser angenommenen Struktur von Fe_2B vollkommen analog. Das Achsenverhältnis von $CuAl_2$ ist 0·806 und also nicht weit von dem vom Verfasser für die Fe_2B-Struktur als ideal angegebenen Wert 0·8165 entfernt. Der Wert des horizontalen Parameters der achtzähligen Lage, der bei Fe_2B sehr nahe $^1/_6$ sein muss, ist nach Friauf bei $CuAl_2$ 0·158, was nicht weit von $^1/_6$ entfernt ist. Friauf findet offenbar keinen Anlass, die *Al*-Atome einem Freiheitsgrad in der

[1]) G. Hägg, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 152. 1930. [2]) J. B. Friauf, J. Am. chem. Soc. **49**, 3107. 1927.

c-Richtung zuzuteilen und nimmt daher die Raumgruppe D_{4h}^{18} an. Es ist auch aus diesem Grunde wahrscheinlich, dass Fe_2B dieser Raumgruppe angehört.

Die Übereinstimmung der vom Verfasser angegebenen Atomgruppierung von Fe_2B mit der der $CuAl_2$-Struktur spricht auch stark zugunsten jener Atomgruppierung im Vergleich zu der von WEVER und MÜLLER angenommenen.

In diesem Zusammenhang wünscht der Verfasser auch einen Schreibfehler in der Fe_2B-Arbeit zu erwähnen, der der Aufmerksamkeit des Lesers nicht entgehen kann. Bei den Koordinatenangaben der Fe-Atome werden nämlich die Koordinaten von zwei Atomen als $m, \overline{m}, p$ und $m+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-m, p+\frac{1}{2}$ statt $m, \overline{m}, \overline{p}$ und $m+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-m, \frac{1}{2}-p$ angegeben. In den Figuren sowie bei allen Berechnungen sind die richtigen Koordinaten verwendet.

Stockholm, Institut f. allgem. u. anorg. Chemie d. Universität.

Januar 1931.

Über das Problem der Überhitzbarkeit von Kristallkeimen.

Von

R. Bloch, Th. Brings und Werner Kuhn.

(Aus dem Physikal.-chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 3. 31.)

Es wird die Beständigkeit von Kristallkeimen in überhitzten Schmelzen durch kinetische Betrachtungen über den Schmelzvorgang begründet, indem gezeigt wird, dass kleine Kristalle langsamer schmelzen, obwohl sie thermodynamisch mindestens ebenso instabil sind wie die grossen Kristalle bei entsprechender Temperatur. Es ist dabei wesentlich, dass der Schmelzvorgang als Oberflächenerscheinung aufgefasst wird, bei welcher (nach Kossel und Stransky) das Abrollen einer verletzten Begrenzungsfläche rasch, das Einreissen von Lücken und unverletzten Begrenzungsflächen dagegen langsam und mit Aufwendung von Aktivierungsenergie erfolgt. Durch besondere Betrachtungen werden auch die Schwankungserscheinungen erfasst, welche aus statistischen Gründen auftreten, wenn grössere Kristalle bis auf Keimgrösse abgebaut werden.

1. Existenz der Kristallkeime.

Es ist bekannt, dass bei vielen Substanzen, die durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in den flüssigen Zustand übergeführt worden sind, beim nachherigen Abkühlen mehr oder weniger ausgeprägte Unterkühlungserscheinungen beobachtet werden. Es ist dabei der Grad der Unterkühlung oder wie man sich auch umgekehrt ausdrücken kann, die Bereitschaft der Substanz zur Kristallisation, in hohem Masse von der Vorgeschichte der Substanz abhängig. Analoge Erscheinungen finden sich bei der Kristallisation aus gesättigten bzw. übersättigten Lösungen. Auch die Form (Modifikation) und Grösse der zu erwartenden Kristalle hängt von der Vorbehandlung des Präparates ab.

Piperonal[1]) erstarrt grobkörniger, wenn man die Schmelze bei 70° C einige Zeit erhitzt, als wenn man sie gleich lang bei 50° C tempert. Ganz ähnlich verhält sich 4-Brom-1,3-dinitrobenzol[2]), Betol[1]), Palmitinsäure[1]), Salol[2]), Benzophenon[3]). Es spielt auch die Dauer der Erhitzung bei den Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes eine Rolle, indem die Neigung zur Kristallisation bei längerer Er-

[1]) P. Othmer, Z. anorg. Ch. **91**, 226. 1915. [2]) H. Möller, Diss. Greifswald 1924. [3]) H. Schaum und Schoenbeck, Ann. Physik **8**, 652. 1902.

hitzungsdauer abnimmt. Ferner ist nicht nur für die Umwandlung fest-flüssig bei verschiedenen Substanzen ein „Gedächtnis“ festgestellt, sondern auch bei Umwandlungen fest-fest[1]).

Zur Erklärung ist bekanntlich die Annahme vorgeschlagen worden[2]), dass in der z. B. flüssigen Phase noch Keime der festen Phase vorhanden sind und dass diese der Schmelze das Gedächtnis für ihren früheren Zustand verleihen. Diese Keime sollten auf Grund der oben genannten Feststellungen die folgenden charakteristischen Merkmale tragen: Sie sind über den Schmelzpunkt der festen Substanz hinaus erhitzbar. Sie lassen sich bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes durch andauerndes Erhitzen zerstören und beides gilt sowohl für Schmelzen reiner Stoffe wie für Lösungen.

Das Merkwürdige und, man darf wohl sagen Unverständliche bei dieser Annahme liegt darin, dass bei einer bestimmten Temperatur ganz kleine Kristallflitter in der Schmelze sagen wir 10 bis 20 mal länger aushalten sollen, als die Zeit beträgt, die für das „völlige“ Abschmelzen, d. h. makroskopische Verschwinden eines etwa 1 mm grossen Kristalls benötigt wird. Die Unverständlichkeit liegt hauptsächlich darin begründet, dass man sich, von Beobachtungen an makroskopischen Kristallen geleitet vorstellt, die lineare Ausdehnung eines Kristalls müsste bei gegebener Temperatur ungefähr proportional der Zeit abnehmen (Kurve 1 in Fig. 2).

Es soll nun im folgenden versucht werden, die letztgenannte Vorstellung zu berichtigen und damit ein Verständnis für die Beständigkeit von Kristallkeimen zu erhalten durch genauere Betrachtung des Schmelzvorganges und insbesondere der Kinetik desselben. In weitem Umfange werden wir dabei Gebrauch machen von Vorstellungen, welche insbesondere von Kossel[3]) und von Stransky[4]) über die Vorgänge beim Kristallwachstum eingeführt worden sind.

2. Vorgang des Schmelzens.

Ein wesentlicher Punkt ist bei diesen Betrachtungen die Vorstellung, dass der Vorgang beim Schmelzen eines Kristalls nicht als ein Zusammenbrechen des Kristallgitters von Innen heraus, sondern als eine Art Auflösung des Kristalls in der ihn umgebenden Schmelze betrachtet wird, dass das Schmelzen nicht nur aus Gründen der Wärme-

[1]) R. Bloch u. H. Möller, Z. physikal. Ch. (A) **152**. 245. 1931. [2]) H. Möller, loc. cit. [3]) Kossel, Naturw. **18**, 901. 1930. [4]) J. M. Stransky, Z. physikal. Ch. **136**, 259. 1928; Jahrbuch d. Univ. Sofia 24. II. 297.

zufuhr, sondern auch vom dynamischen Standpunkt aus eine Oberflächenerscheinung ist. Diese Auffassung, die wohl die einzig haltbare sein dürfte, ist schon vor langem mit grosser Bestimmtheit insbesondere von TAMMANN[1]) vertreten worden. Zu ihrer expliziten Begründung möge z. B. auf die folgenden einfachen Überlegungen hingewiesen werden.

a) Am Schmelzpunkt ist die Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls gleich der Schmelzgeschwindigkeit, da der Vorgang als ein dynamisches Gleichgewicht betrachtet werden muss; da das Wachsen ein Oberflächenvorgang ist, muss es auch das Schmelzen sein und da in der Schmelze keine statistische Zusammenballung zu Kristallen vorkommt, kann auch ein Zusammenfallen des Kristallgitters in sich als statistischer Vorgang keine Rolle spielen.

b) Wenn der Schmelze ein kleiner Zusatz gemacht wird, so sinkt der Schmelzpunkt, aber die Kristallisations- und Auflösungsgeschwindigkeit bleiben praktisch dieselben. Da die Auflösung in der verunreinigten Schmelze ganz sicher ein Oberflächenvorgang ist, indem der Kristall selber nicht verunreinigt wird, und seinen Schmelzpunkt auf Grund der veränderten Verhältnisse in der Schmelze ändert, so würde es sehr sonderbar sein, wenn bei Übergang zur Verunreinigung Null der Schmelze die sämtlichen Geschwindigkeiten dieselben blieben, aber der Schmelzvorgang seinen Charakter prinzipiell ändern würde,

c) In experimenteller Weise wird die Vorstellung dadurch gestützt, dass es Kristalle gibt, die auch makroskopisch über den Schmelzpunkt erhitzt werden können[2]). Sie schmelzen dann natürlich, aber von der Oberfläche her; sie fallen nicht von innen heraus zusammen.

3. Kinetik des Schmelzvorganges.

Ein weiterhin wesentliches Argument für diese Auffassung, welches gleichzeitig zu einer kinetischen Betrachtung des Schmelzvorganges überleitet, ist die Tatsache, dass beim Abschmelzen eines Kristalls dauernd scharfe Ecken und Kanten[3]) erhalten bleiben, was unverständlich sein würde, wenn das Abschmelzen nur eine Angelegenheit der Wärmezufuhr wäre. An diesem Punkte ist es wesentlich, eine Betrachtungsweise zu verwenden, welche gleichzeitig von KOSSEL[4])

[1]) G. TAMMANN, Z. physikal. Ch. 68, 265. 1910. [2]) G. TAMMANN, loc. cit.
[3]) Das gilt allerdings nur in Fällen geringer Oberflächenspannung. Hierher gehört aber das Schmelzen (vgl. S. 422). [4]) KOSSEL, loc. cit.

und von STRANSKY[1]) zur Erklärung der Flächenausbildung an Kristallen angewendet worden ist. Diesen Betrachtungen gemäss, würden wir uns z. B. das Schmelzen eines Kristalls, den Abbau einer Kristallfläche in der folgenden Weise vorzustellen haben:

Wenn bei einem gegebenen Kristall die Bausteine einer bestimmten Begrenzungsfläche, z. B. der Ebene 001 der Fig. 1 entfernt werden sollen, so kann man sich dabei verschiedene Fälle denken. Es können Bausteine mitten aus der vollbesetzten Begrenzungsebene entfernt werden (Punkt *a*). Dieser Vorgang ist unwahrscheinlich, weil die Kräfte der Nachbarn auf diese Bausteine zu vollständig und regelmässig einwirken. Er wird für den Abbau nicht in Frage kommen. Leichter ist der Abbau an einem Punkte *b* und noch leichter am Punkte *c*, weil dort durch Fortfallen eines Teiles der Nachbarmoleküle die Bindungen schwächer als inmitten einer vollständig entwickelten Fläche ist. In einer angebrochenen Kristallfläche wird darum die Reihe *c*—*b* sehr rasch abgebaut werden. Ist sie verschwunden, so wird die nächste Reihe der angebrochenen Ebene ebenfalls verhältnismässig rasch angegriffen werden, und abgerollt. Eine Verzögerung tritt erst beim nächsten Schritt ein, wo eine ganz neue vorerst intakte Begrenzungsebene angegriffen werden soll. Es wird also eine angebrochene Reihe oder Ebene der Begrenzungsfläche verhältnismässig sehr rasch abgebaut und die Geschwindigkeit mit der die Kristallgrösse abnimmt, ist bedingt durch den langsamsten der für die Reaktion notwendigen Vorgänge[2]), durch die Geschwindigkeit mit der in intakten Begrenzungsflächen Lücken gerissen werden. Das Einreissen einer Lücke bedeutet gewissermassen die Aktivierungswärme für das Abrollen einer Begrenzungsfläche. In dieser Weise erklärt man sehr zwanglos die Tatsache, dass während des Abbaus (und auf Grund analoger Überlegungen auch während des Aufbaus) eines Kristalls stets vollständig intakte Ebenen als Begrenzungsflächen erhalten werden.

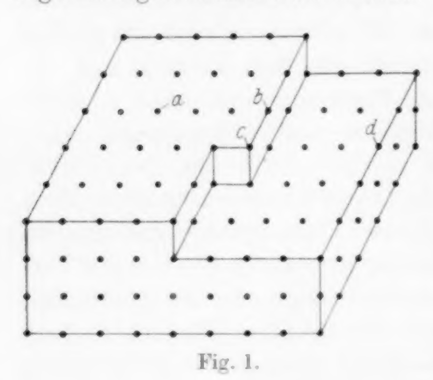


Fig. 1.

[1]) J. M. STRANSKY, loc. cit. [2]) VOLMER und WEBER, Z. physikal. Ch. 119, 298. 1926.

Nun ist das Einreissen einer Lücke in einer intakten Begrenzungsfläche offenbar in zweierlei Weise möglich; es können Moleküle vom Typus a, also mitten aus der Fläche herausgelöst werden, andererseits Moleküle vom Typus d, also von der Kante. Ist der Kristall ein Würfel von der Länge l und ist der Abstand zweier Moleküle längs der Kante gleich q, so finden sich offenbar $\left(\frac{l}{q}\right)^2$-Moleküle vom Typus a in einer Begrenzungsfläche und $\frac{l}{q}$-Moleküle vom Typus d in einer Kante des Würfels. Wenn das Anbrechen und damit das Abrollen einer Begrenzungsfläche durch Moleküle vom Typus a besorgt wird, so wäre das Gesetz, nach dem die Kristallkante sich verkürzt, offenbar:

$$-\frac{dl}{dt} = k_a\left(\frac{l}{q}\right)^2; \qquad l = \frac{l_0}{k'_a t + 1}, \tag{1}$$

wo k_a eine Konstante, $k'_a = k_a \frac{l_0}{q^2}$ ist, also ebenfalls eine Konstante bedeutet (man vgl. Fig. 2, Kurve 3).

Indessen ist schon bemerkt worden, dass die Moleküle vom Typus a infolge der vollständigen Deckung durch die Umgebung sehr fest gebunden sind, dass die Konstante k_a sehr klein wird;

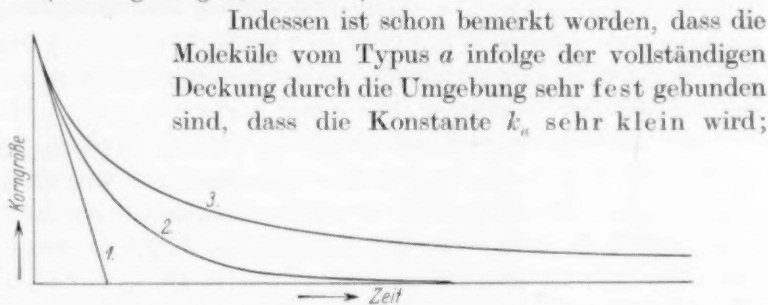


Fig. 2. Abhängigkeit der Kantenlänge eines schmelzenden Kristalls von der Zeit. 1. Abnahme proportional der Zeit. 2. Abnahme nach Formel (2). 3. Abnahme nach Formel (1).

infolgedessen ist es möglich oder sogar wahrscheinlich, dass das Anbrechen einer Begrenzungsfläche beherrscht wird durch die Geschwindigkeit mit der die Moleküle vom Typus d aus ihrem Verbande (Kante) herausgerissen werden. Da dann das Anreissen einer Kante das sofortige Verschwinden der Begrenzungsebene, also eine Verkürzung der Kantenlänge des Kristalls um die Grösse q zur Folge hat, wird in diesem Falle

$$-\frac{dl}{dt} = k_d \frac{l}{q} = kl; \qquad l = l_0 e^{-kt},$$

wo k_d eine neue Konstante ist (man vgl. Fig. 2, Kurve 2).

Wenn die Voraussetzungen für Formel (1) erfüllt sind, so bedeutet eine Verkürzung der Kantenlänge des Kristalls von l_0 auf $\frac{l_0}{10}$ eine Herabsetzung der Schmelzgeschwindigkeit auf den hundertsten Teil des Anfangsbetrages, im Falle der Gültigkeit von (2) eine Herabsetzung auf den zehnten Teil. In beiden Fällen ist die Abnahme der Kantenlänge des Kristalls keineswegs linear in der Zeit. Die kleinen Kristalle schmelzen langsamer ab als die grossen. Der Grund für diese Haltbarkeit ist kinetischer, nicht thermodynamischer Art (vgl. auch S. 422).

Von den beiden zur Diskussion stehenden Möglichkeiten (1) und (2) ist, wie wir soeben sahen, die zweite die zur Erklärung einer langen Haltbarkeit von Keimen weniger günstige Annahme. Sie dürfte aber aus den schon erwähnten Gründen ($k_d \gg k_a$) in vielen Fällen die zutreffende sein, wenn wir auch eine teilweise Gültigkeit der günstigeren Annahme (1) nicht ganz ausschliessen wollen. Auf jeden Fall übertreiben wir das aus der kinetischen Betrachtung des Schmelzvorganges entspringende Argument nicht, wenn wir die Annahme (2) zugrunde legen und zeigen, dass sie genügt, um die beobachtete Keimbeständigkeit verständlich zu machen.

Wir werden in der Tat auf Grund von Formel (2) feststellen, dass ein Kristall beim Schmelzen Keime hinterlässt, die eine Beständigkeit von grössenordnungsweise 10 Minuten besitzen, wenn die lineare Schmelzgeschwindigkeit des makroskopischen Kristalls einige Millimeter pro Minute beträgt.

Zu einer Abschätzung der linearen Auflösungsgeschwindigkeit über dem Schmelzpunkt kommt man in erster Näherung, wie TAMMANN[1]) gezeigt hat, wenn man die lineare Auflösungsgeschwindigkeit bei *n* Grad über dem Schmelzpunkt der linearen Wachstumsgeschwindigkeit bei *n* Grad unter dem Schmelzpunkt gleichsetzt.

Unter den Arbeiten, die die Keimbeständigkeit über dem Schmelzpunkt konstatieren, gibt es eine, die alle für unsere Berechnungen notwendigen Daten liefert. MÖLLER[2]) findet für die Kristallisationsgeschwindigkeit von Salol (Schmp. 41·35° C) bei 18·6° C also 23·1° C unter dem Schmelzpunkt eine lineare Kristallisationsgeschwindigkeit von 3·52 mm/Minute. Er hatte bei seinen Versuchen eine Korngrösse

[1]) G. TAMMANN, loc. cit. [2]) H. MÖLLER, loc. cit.

von etwa 2 mm. Gemäss dem zu Ansatz (2) analogen Ansatze für das Wachstum

$$l = l_0 \cdot 10^{\alpha t}; \qquad \frac{dl}{dt} = \alpha \cdot l \cdot \ln 10$$

hat man

$$\alpha = \frac{dl}{dt} \cdot \frac{1}{l \cdot \ln 10} = \frac{0\cdot35}{0\cdot2 \cdot 2\cdot3} = 0\cdot76 .$$

Für eine Temperatur von 23·1° C über dem Schmelzpunkt, also für $t = 64\cdot8°$ C setzen wir $l = l_0 e^{-kt} = l_0 \cdot 10^{-\alpha t}$ unter Benutzung des eben berechneten Wertes von α und erhalten als Zeit, die für den Abbau von 0·2 cm auf 10^{-6} cm benötigt wird:

$$t = \frac{1}{\alpha} \log^{10} \frac{l_0}{l} = \frac{1}{0\cdot76} \log^{10} (2 \cdot 10^5) = \frac{5\cdot3}{0\cdot76} = 7 \text{ Minuten}^{1)}.$$

Tatsächlich findet MÖLLER[2]), dass die Keimwirkung für Salol verschwindet, wenn es bei ungefähr 70° C 10 Minuten erhitzt wird. Die Überhitzungen, die OTHMER[3]) gefunden hat, liegen in der gleichen Grössenordnung, doch sind seine Angaben für unsere Rechnung nicht ausreichend. In drei Fällen, beim *Al*[4]), *Bi*[5]), *Cu*[6]) wurde auch bei Metallen die Überhitzbarkeit von Keimen gefunden.

Für die Mindestgrösse von Kristallkeimen wurde vorhin $l = 10^{-6}$ cm angesetzt. Diese Schätzung ergibt sich daraus, dass die Keime submikroskopisch klein sind, andererseits noch Kristalleigenschaften haben, also aus mehreren Elementarkörpern des Ausgangsgitters bestehen müssen. Als obere Schranke ergibt sich nach Versuchen von W. OSTWALD[7]) etwa $l = 10^{-4}$ cm, als untere Grenze wohl etwa 10^{-7} cm. Mit $l = 10^{-7}$ cm wären etwa 8, mit $l = 10^{-5}$ cm etwa 6 Minuten für die Keimbeständigkeit nach (2) erhalten worden. Man sieht also, dass unser Resultat von der Annahme über die Keimgrösse nicht besonders stark abhängt. Die Übereinstimmung zwischen der beobachteten und der nach Formel (2) berechneten Beständigkeit der Kristallkeime ist auf jeden Fall der Grössenordnung nach vorhanden und eine weiter-

[1]) Unter Benutzung derselben Daten und Zugrundelegung von Formel (1) käme für die zur Vernichtung des Keimes notwendige Zeit $t = 10^5$ Minuten, $\simeq$ 2 Jahre heraus. Diese Dauer ist natürlich viel zu gross und zeigt wie bereits erwähnt wurde, dass bei ganz kleinen Kristallen das Anbrechen einer intakten Kristallfläche immer von den Kanten nicht von der Mitte ausgeht. Das steht damit in Einklang, dass die Begrenzungsflächen bei ganz kleinen Kristallen immer am vollkommensten ausgebildet sind. [2]) H. MÖLLER, loc. cit. [3]) P. OTHMER, loc. cit. [4]) L. GRAF, Z. Physik **67**, 400. 1931. [5]) E. SCHEIL, Z. Metallk. **21**, 124. 1929. [6]) A. GÖTZ, Physic. Rev. **35**, 193. 1930. [7]) W. OSTWALD, Z. physikal. Ch. **22**, 297. 1897.

gehende Übereinstimmung kann auch nicht verlangt werden. Es ist nämlich leicht einzusehen, dass bei grossen und wiederum in der Grenze sehr kleiner Kristalle Abweichungen von der Beziehung (2) auftreten müssen. Bei grossen Kristallen sind die bei Änderung der Kristallgrösse umgesetzten Stoff- und Energiemengen so gross, dass die Wärmeleitung (und bei Lösungen auch die Diffusion) von Bedeutung wird. Sie verlangsamen den Umsatz während Auslösung von Molekülen aus intakten Flächen im Sinne von Beziehung (1) eine Beschleunigung hervorbringt (Wahrscheinlichkeit $\sim l^2$). Ausserdem ist es bei grösseren Kristallen möglich, dass die Zeit für das Abrollen einer Begrenzungsebene nicht mehr vernachlässigt werden kann gegen die Zeit, die für das Anreissen einer neuen Kante benötigt wird. Wenn man in der Grenze für grosse Kristalle die Zeit für das Abrollen (nicht das Anreissen) der Begrenzungsebene als geschwindigkeitsgebend betrachtet, erhält man das Schmelzgesetz: $\frac{dl}{dt} = -\text{const}\cdot\frac{1}{l^2}$, also ein langsames Schmelzen der grossen Kristalle. Die besagte Vernachlässigung wird erst statthaft sein, wenn die Begrenzungsfläche genügend klein geworden ist.

Andererseits ist bei sehr kleinen Kristallen in Betracht zu ziehen, dass die Kräfte, welche die Moleküle in der Oberfläche festhalten, kleiner werden als bei grossen Kristallen. Das kann ein rascheres Abschmelzen der kleinen Kristalle, eine Erniedrigung des Schmelzpunktes derselben zur Folge haben. Diese Schmelzpunktserniedrigung ist das genaue Analogon, auch ihrem Ursprung nach, zur Dampfdruckerhöhung von kleinsten Flüssigkeitströpfchen oder zur Vergrösserung der Löslichkeit feinster Kriställchen in Flüssigkeiten[1]). Bei Kristallen in der eigenen Schmelze wird diese Schmelzpunktserniedrigung allerdings nicht besonders gross werden. Sie ist nämlich proportional der spezifischen Oberflächenenergie des Kristalls in der Schmelze, und diese Grösse, also die Energie die aufgewendet werden muss, um die Oberfläche des Kristalls gegen die Schmelze um 1 cm² zu vergrössern, wird wegen der idealen Benetzbarkeit des Kristalls durch seine Schmelze in der Grössenordnung weit zurückbleiben hinter der Oberflächenenergie einer Flüssigkeit gegen Luft. Trotzdem wird die Oberflächenenergie Kristall—Schmelze irgendeinen positiven Betrag haben und es ist also denkbar, dass die ganz kleinen Keime wieder

[1]) Vgl. M. Volmer, Z. Elektrochem. **35**, 555. 1923. G. Tammann, Z. anorg. Ch. **110**, 166. 1920.

sehr rasch zerfallen und dass sie eventuell auch noch unterhalb der Schmelztemperatur des grossen Kristalls thermodynamisch unstabil sind, also abgebaut werden. Es ist durchaus möglich, und auch teilweise beobachtet worden, dass die Anzahl von experimentell festzustellenden Keimen mit davon abhängt, wie schnell bei der Abkühlung einer überhitzten Schmelze die verschiedenen Phasen, auch unterhalb des makroskopischen Schmelzpunktes durchlaufen werden und bei welcher Endtemperatur die Prüfung auf Kristallisationsfähigkeit vorgenommen wird[1]).

Diese Überlegungen betreffend eventuelle Abhängigkeit der zu fordernden Keimgrösse von den Prüfungsbedingungen sollen auch als kritische Vorbemerkung für die nachfolgenden Betrachtungen über Schwankungserscheinungen beim Schmelzvorgang angesehen werden.

4. Schwankungserscheinungen beim Schmelzvorgang.

Wenn wir bei gegebener Temperatur von Z_0 Kristallen ausgehen, welche die Kantenlänge $N \cdot q$ besitzen, also N Moleküle pro Kante enthalten und wenn wir annehmen, dass die Keimwirkung für eine bestimmte Prüfungsbedingung aufhört, wenn die Kantenlänge unter $l = a \cdot q$ gesunken ist, wenn also in der Kante weniger als a Moleküle aufgereiht sind, so würden nach Formel (2) sämtliche Z_0 Keime gleichzeitig verschwinden, da die Kantenlänge $l = a \cdot q$ für alle Keime gleichzeitig erreicht wird. Nun ist aber klar, dass infolge von Schwankungserscheinungen die verschiedenen Keime in der gleichtemperierten Schmelze nicht genau gleich rasch abgebaut werden. Es wird eine Streuung nach Art der Brownschen Bewegung auftreten. Sie wird besonders dann gross werden, wenn die Zahl a der in der Kante des Keims enthaltenen Moleküle klein wird. Es ist interessant zu überlegen, wie sich dieses bei der zeitlichen Abklingung der Keimhäufigkeit bemerkbar machen muss.

Wir bezeichnen mit $Z_N, Z_{N-1} \ldots Z_a, Z_{a-1} \ldots Z_1$ die Anzahl von Kristallen, welche zur Zeit t noch $N, N-1, \ldots a, a-1, \ldots 1$ Moleküle pro Kristallkante enthalten. Die Zahlen werden sich dauernd ändern, und zwar setzen sich die Änderungen an der Zahl Z_r zusammen aus einer Abnahme, die dadurch bewirkt wird, dass ein Molekül aus der Kante aktiviert und infolge davon die ganze Begrenzungsfläche abgebaut wird, die Kantenlänge von r in $r-1$ über-

[1]) H. Möller, loc. cit.

geht. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist proportional der Zahl r der „Kantenmoleküle", also:

$$dZ_r^- = -krZ_r dt.$$

$k \cdot r$ ist die „Zerfallskonstante" der Kristalle von der Länge $q \cdot r$. Andererseits erhält Z_r einen Zuwachs, in dem Kristalle der Grösse $(r+1) \cdot q$ durch Verkürzung der Kante um q in den Typus r übergehen, also:

$$dZ_r^+ = k(r+1)Z_{r+1}dt.$$

Insgesamt haben wir

$$dZ_r = [k(r+1)Z_{r+1} - krZ_r]dt \quad \text{mit} \quad r = N, N-1, \cdots 0.$$

Insgesamt N Differentialgleichungen mit der Anfangsbedingung, dass für $t=0$ gilt:

$$Z_N = Z_0, \; Z_{N+1} = Z_{N-1} = Z_{N-2} = \cdots = Z_1 = 0.$$

Sie werden integriert durch

$$Z_r = Z_0 \binom{N}{r} e^{-rkt}(1-e^{-kt})^{(N-r)} \qquad (r = N, N-1, \cdots 0), \tag{3}$$

wenn Keime mit a oder mehr Moleküle pro Kante wirksam sind, dagegen Keime mit $a-1$, $a-2$ ... Molekülen unwirksam, so wird offenbar die Zahl Z der wirksamen Keime zur Zeit t gleich der ursprünglichen Keimzahl minus der Zahl der unwirksam gewordenen Keime, also:

$$Z = Z_0 - [Z_{a-1} + Z_{a-2} + \cdots]$$

$$Z = Z_0 \left\{1 - (1-e^{-kt})^N \left[1 + \binom{N}{1}\frac{1}{e^{kt}-1} + \binom{N}{2}\left(\frac{1}{e^{kt}-1}\right)^2 + \cdots \binom{N}{a-1}\left(\frac{1}{e^{kt}-1}\right)^{a-1}\right]\right\}.$$

Wenn $N \gg a$ ist, d. h. wenn der ursprüngliche Kristall sehr gross gegenüber der kritischen Keimgrösse a ist, so kann die Formel etwas vereinfacht werden zu

$$Z = Z_0 \left\{1 - (1-e^{-kt})^N \left[1 + \frac{1}{1!}\left(\frac{N}{e^{kt}-1}\right)^1 + \frac{1}{2!}\left(\frac{N}{e^{kt}-1}\right)^2 + \cdots + \frac{1}{(a-1)!}\left(\frac{N}{e^{kt}-1}\right)^{a-1}\right]\right\}$$

Indem wir $k=1$ gesetzt haben, was man durch Wahl der Zeiteinheit immer erreichen kann, haben wir für $N=100$ und $N=10^5$ und je für die Keimgrössen $a=3$, 5 und 10 den Prozentsatz der noch wirksamen Keime $\left(\frac{Z}{Z_0} \cdot 100\right)$ in Abhängigkeit von der Zeit graphisch dargestellt (Fig. 3).

Man sieht, dass bei gegebener „Geschwindigkeits"-Konstante k je nach der Grösse der Ausgangskristalle ($N=100$ oder $N=10^5$) zu-

nächst alle Keime für einige Zeit wirksam bleiben, dass dann ein Abfall einsetzt, um so früher und um so steiler je grösser die kritische Keimgrösse a angesetzt wird und man sieht, dass bei mittleren Keimgrössen a und Ausgangskristallen üblicher Grössenordnung ($N = 10^5$) die Zeit des Abfallens von 90 zu 10% Gehalt an wirksamen Keimen sich auf etwa 10% der mittleren Lebensdauer der Keime beläuft.

Die in der Literatur vorliegenden Messungen sind natürlich nicht auf die hier durchgeführten oder weiter daraus folgenden Überlegungen zugeschnitten, so dass experimentelle Daten zur Prüfung erst durch eigens angestellte Versuche gewonnen werden müssen.

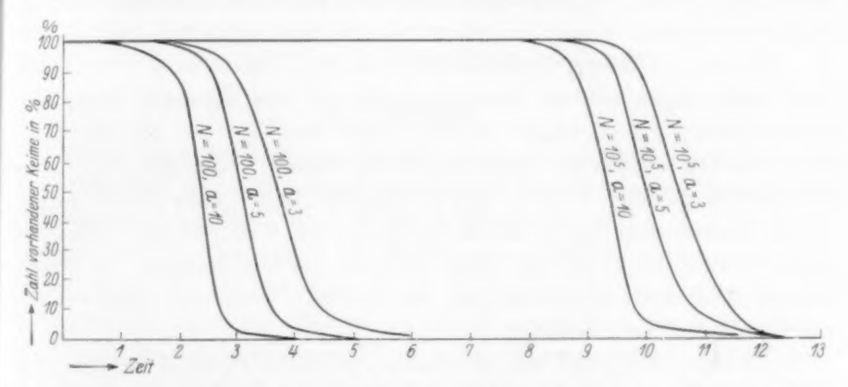


Fig. 3. Prozentsatz der wirksamen Keime in Abhängigkeit von der Zeit. N = Zahl der Moleküle pro Kante im Ausgangskristall, a = Zahl der Moleküle pro Kante im kleinsten noch wirksamen Keim.

Auf einen charakteristischen Punkt mag immerhin noch zum Schluss hingewiesen werden, weil er wichtig sein dürfte und mit Beobachtungen, die in der neueren Literatur verzeichnet sind, in Zusammenhang zu stehen scheint.

Wir haben nämlich angenommen, dass jeder Kristall beim Schmelzen von aussen her bis auf Keimgrösse und schliesslich ganz abgebaut wird. Die Kristallteile, welche als Keime schliesslich übrigbleiben, sind also nicht durch irgendwelche besondere Stabilität dem normalen Kristallgefüge gegenüber gekennzeichnet und insbesondere sollte jeder Kristall nur einen einzigen Keim liefern. L. Graf[1]) findet nun in der Tat, dass Einkristalle besser aus Schmelzen erhalten werden können, wenn die Schmelze aus Einkristallen hergestellt wird.

[1]) L. Graf, loc. cit.

In vielen Fällen ergeben wohl die etwas weniger vollkommenen Realkristalle eine grössere Anzahl von Keimen, doch wird die Keimzahl die Kristallzahl kaum um eine Grössenordnung übersteigen. Bei Jodsilber ist dies für die Umwandlung fest-fest[1]) bestätigt.

Zusammenfassung.

Der Schmelzvorgang auch reiner Stoffe wird als ein Auflösen in der eigenen Schmelze betrachtet, im Gegensatz zur Annahme, dass das Schmelzen in einem Zusammenbrechen des Gitters besteht.

Keime, die in der Schmelze noch vorhanden sind, werden als überhitzte Reste von Kristallen mit endlicher Auflösungsgeschwindigkeit betrachtet.

Bei der Auflösung wird nach KOSSEL und STRANSKY angenommen, dass eine angebrochene Begrenzungsfläche des Kristalls stets verhältnismässig rasch weggelöst wird, und dass der für die beobachtbare Auflösungsgeschwindigkeit massgebende Vorgang, der einer Aktivierungswärme bedarf, das Einreissen einer Lücke in die unverletzte Begrenzungsfläche des Kristalls ist. Es wird gezeigt, dass unter dieser Annahme kleine Kristalle weniger rasch schmelzen als grosse, indem die lineare Kristallgrösse exponentiell, eventuell noch weniger rasch mit der Zeit abklingt.

Es wird allgemein und an einem speziellen Beispiel gezeigt, dass die so errechnete Keimbeständigkeit mit den experimentell gefundenen Keimbeständigkeiten grössenordnungsmässig gut übereinstimmt.

Es werden die Schwankungen in der Lebenszeit von Kristallkeimen auf Grund von statistisch kinetischen Ansätzen berechnet; sie betragen bei mittleren Keimgrössen und bei Ausgangskristallen üblicher Grössenordnung etwa 10% von der mittleren Lebensdauer der Kristallkeime.

Es wird gezeigt, dass die Feinheitsgrade der Körnung vor und nach dem Schmelzprozess miteinander in Zusammenhang stehen können.

---

[1]) R. BLOCH und H. MÖLLER, loc. cit.

Hydrierungsaktivität, Grösse und Struktur von Nickeloberflächen[1]).

Zur Topochemie der Kontaktkatalyse[2]). V.

Von

Georg-Maria Schwab und Louis Radolph.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 3. 31.)

Daraus, dass die gemessene Hydrierungsaktivität verschiedener Nickelpulver mit ihrer gemessenen Oberfläche (Lösungsgeschwindigkeit) rascher als proportional ansteigt, wird geschlossen, dass die aktiven Zentren für die Hydrierung vorzugsweise an den Kanten und Ecken der Kristalle lokalisiert sind.

Einleitung.

Experimentelle Untersuchungen über Beziehungen zwischen der Aktivität und der Korngrösse von Kontaktsubstanzen rühren unter anderem her von Levi und Haardt[3]), Bredig, Elöd und König[4]), Lottermoser[5]). Es wurde jeweils die chemische Reaktionsgeschwindigkeit mit der röntgenographisch oder mikroskopisch gemessenen Korngrösse verglichen. Besonders haben auch Bowden und O'Connor[6]) auf elektrochemischem Wege solche Vergleichungen ausgeführt.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit versuchen Christiansen und Huffman[7]) aus derartigen Messungen einen Beitrag zur Frage der aktiven Zentren zu gewinnen. Nach ihrer Ansicht wäre eine Zunahme der spezifischen Aktivität — hierunter sei die Geschwindigkeitskonstante, genauer ihr temperaturunabhängiger Faktor, bezogen auf 1 g Katalysator, verstanden — mit steigendem Dispersionsgrad

[1]) Für Einzelheiten sei auf L. Rudolph, Diss. München 1931 verwiesen. [2]) I. Mitteilung: G.-M. Schwab und E. Pietsch, Z. physikal. Ch. (B) 1, 385. 1929; Z. Elektrochem. **35**, 135. 1929. II. Mitteilung: G.-M. Schwab und E. Pietsch, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 262. 1929. III. Mitteilung: G.-M. Schwab und E. Pietsch, Z. Elektrochem. **35**, 573. 1929. IV. Mitteilung: E. Pietsch, A. Kotowsky und G. Berend, Z. Elektrochem. **35**, 582. 1929; Z. physikal. Ch. (B) **5**, 1. 1929. [3]) G. R. Levi, Atti Acad. Linc. (6) **2**, 419. 1925. G. R. Levi und R. Haardt, Gazz. **56**, 424. 1926; Atti Acad. Linc. (6) **3**, 91, 215. 1926. [4]) G. Bredig, E. Elöd und W. König, Z. Elektrochem. **37**, 2. 1931. [5]) A. Lottermoser, Z. Elektrochem. **35**, 610. 1929. [6]) F. P. Bowden und E. A. O'Connor, Pr. Roy. Soc. (A) **128**, 317. 1930. [7]) J. Christiansen und J. Huffman, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 269. 1930.

des Katalysators ein Beweis für die TAYLORsche Theorie der aktiven Zentren. Die Wirksamkeit gewisser Atomkonfigurationen in geschlossenen Gitterebenen dagegen, die aus der Theorie POLANYIs[1]) bzw. BALANDINS[2]) entnommen wird, soll sich durch eine Abnahme der spezifischen Aktivität mit steigender Zerteilung kenntlich machen.

Zur Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten benutzen die Autoren die Reaktion zwischen Methanol- und Wasserdampf, die in Gegenwart von aktivem Kupfer nach der Gleichung

$$CH_3OH + H_2O = CO_2 + 3H_2$$

verläuft. Sie finden bei steigender Zerteilung des Kupfers eine Verminderung der Geschwindigkeit sowohl seiner Entstehung aus einem Oxydgemisch wie auch der von dem reduzierten Kupfer katalysierten Reaktion. Der Dispersionsgrad des Kupfers wurde dabei durch Einbetten wechselnder Kupfermengen in Magnesiumoxyd als Dispersionsmittel variiert.

Diese Versuchsmethodik scheint uns für die gegebene Fragestellung nicht frei von dem Bedenken, dass mit steigender Verdünnung des Kupfers durch Magnesiumoxyd einfach eine steigende Blockierung des Kupfers erfolgt, die es an der Katalyse verhindert.

An sich ist ja ein Anstieg der spezifischen Aktivität mit fallender Teilchengrösse wegen der steigenden spezifischen Oberfläche ohne weiteres verständlich, unabhängig davon, ob TAYLORsche Zentren gleichförmig über die Oberfläche verteilt sind oder ob diese an allen Punkten wirksam ist[3]). In beiden Fällen muss die Aktivität der spezifischen Oberfläche direkt oder (bei der stets gleichen Gesamtmenge von 1 g) dem mittleren Korndurchmesser umgekehrt proportional sein.

Aussagen über die Struktur der Katalysatoroberfläche können daher nur auf Grund von Abweichungen von diesem Gesetz gemacht werden. Diese können grundsätzlich in zwei Richtungen liegen:

Wenn die Aktivität langsamer ansteigt als die spezifische Oberfläche (Exponent < 1), also grobe Pulver besser katalysieren, als ihrer Korngrösse entspricht, so wird man eine grössere Porosität (siehe auch BREDIG, ELÖD und KÖNIG, loc. cit.) der groben Körner an-

---

[1]) M. POLANYI, Z. Elektrochem. **35**, 561. 1929. [2]) A. BALANDIN, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 289. 1929. [3]) Übrigens wird dies von POLANYI nicht gefordert und von BALANDIN ausdrücklich verneint. Die von ihnen betrachteten Mechanismen sind an exponierten Atompaaren bzw. Multipletts a fortiori möglich.

nehmen müssen. In diese Richtung weisen z. B. die Ergebnisse LOTTERMOSERS (loc. cit.) an mechanisch zerkleinertem Wolfram[1]).

Wenn dagegen die spezifische Aktivität rascher ansteigt als die spezifische Oberfläche, d. h. einer höheren als ersten Potenz des Korndurchmessers umgekehrt proportional ist, so wird man sich kaum vorstellen können, dass gerade die kleinsten Körner die porösesten sind. Vielmehr wäre ein solcher Befund ein Hinweis darauf, dass von den Oberflächenatomen kleiner Körner ein grösserer Bruchteil aktiv ist als bei grossen Körnern. Mit anderen Worten heisst das, dass die aktiven Zentren nicht gleichförmig auf die Fläche verteilt sind, sondern auf ein anderes Strukturelement, das beim Aufbau kleiner Körner bevorzugt ist.

SCHWAB und PIETSCH[2]) haben dieses Kriterium z. B. auf ihre Vermutung angewandt, dass die aktiven Zentren in zweidimensionalen Strukturelementen („aktiven Linien") lokalisiert sind. Wenn man die Körner eines hochdispersen Kristallpulvers mit einander ähnlichen Einzelkristalliten, die aktiven Bezirke aber mit deren Kanten identifiziert, so muss nach ihrer Ableitung die spezifische Aktivität dem Quadrat der spezifischen Oberfläche proportional sein. Ganz entsprechend hält dann STRANSKY[3]) eine Katalyse an den Ecken der Kristallite und damit Proportionalität mit dem Kubus der spezifischen Oberfläche (Korndurchmesser^{-3}) für denkbar.

Wenn solche idealen Voraussetzungen nicht gegeben sind, so sind natürlich Abweichungen von diesen ganzzahligen Exponenten zu erwarten. Diese Frage wird am Schluss der Arbeit (S. 446f.) eingehend besprochen werden.

Messungen, die in dieser Richtung auswertbar sind, hat O. SCHMIDT[4]) an Nickelkatalysatoren angestellt. Er bestimmte einerseits ihre Auflösungsgeschwindigkeiten in verdünnter Salzsäure als Mass der Oberfläche, andererseits an Präparaten gleicher Herstellung die Hydrierungsgeschwindigkeit des Zimtsäureäthylesters als Mass der Aktivität. Aus seinen Resultaten zieht SCHMIDT den

[1]) Da von BREDIG, ELÖD und KÖNIG, ebenso von LEVI und HAARDT (loc. cit.) nur Ausbeuten und nicht Geschwindigkeitskonstanten angegeben werden, so sind diese Messungen für unseren Zweck leider nicht voll auswertbar. Die Befunde von CHRISTIANSEN und HUFFMAN (loc. cit.), die einen Exponenten < 1 ergaben, unterliegen den schon erwähnten Bedenken. [2]) G.-M. SCHWAB und E. PIETSCH, Z. Elektrochem. **35**, 573. 1929. [3]) J. STRANSKY, Z. Elektrochem. **36**, 25. 1930. [4]) O. SCHMIDT, Z. physikal. Ch. **118**, 193. 1925.

Schluss, dass innerhalb der Versuchsschwankungen die Aktivität der Oberfläche selbst proportional sei. Dies würde nach dem soeben Gesagten den Normalfall darstellen.

Bei einer Neuauswertung der angegebenen Zahlen fanden jedoch SCHWAB und PIETSCH (loc. cit.) Anzeichen dafür, dass die Aktivität mit besserer Annäherung dem Quadrat der Oberfläche proportional gesetzt werden kann, was für eine Kantenkatalyse spräche.

Da einmal das von O. SCHMIDT gewählte Beispiel Aussicht zu bieten schien, den gesuchten Effekt nachzuweisen, andererseits aber nicht feststand, ob die gefundene quadratische Beziehung wirklich ausserhalb der Fehlergrenzen der wenigen vergleichbaren Werte lag, wurde seinerzeit schon eine Erweiterung der Messungen angekündigt. Dabei kam es uns darauf an, die Zahl der vergleichbaren, d. h. aus demselben Ausgangsmaterial stammenden Proben zu vermehren. Es sollten dann jeweils Aktivität und Oberfläche an identischem Material gemessen werden.

Prinzip der Methode.

Die experimentelle Methodik wurde im wesentlichen von O. SCHMIDT übernommen. Bei den Einzeloperationen musste natürlich vielfach das Verfahren neu ausgearbeitet werden. Die Katalysatoren wurden durch Reduktion verschiedener Proben von Nickelcarbonat aus ein und demselben Vorrat bei verschiedenen Temperaturen gewonnen.

Die spezifische Oberfläche wurde auch von uns aus der Lösungsgeschwindigkeit entnommen. Nach dem NERNST-BRUNNER-NOYESschen Gesetz ist die Geschwindigkeit des Angriffs einer Lösung auf einen festen Körper bei unmessbar rascher chemischer Reaktion gegeben durch die Diffusionsgleichung:

$$v = \frac{D}{\delta} \cdot F \cdot c.$$

Hier bedeutet v die Auflösungsgeschwindigkeit, D den Diffusionskoeffizienten des wirkenden Reagens in dem betreffenden Medium, δ die Dicke der durch Reaktion verarmten Schicht, durch die es an die Oberfläche diffundieren muss, c das treibende Konzentrationsgefälle, d. i. praktisch die Konzentration der Lösung, und F den Querschnitt des Diffusionsstromes, also die Oberfläche des zu lösenden Körpers. Die Lösungsgeschwindigkeit wäre demnach der Oberfläche proportional und kann als ihr Mass dienen.

Die Gültigkeit dieses Gesetzes oder doch dieser Proportionalität war für unseren Fall von SCHMIDT durch Vergleich von Blech mit Pulvern mikroskopisch gemessener Oberfläche bestätigt worden. Nach neueren Befunden[1]) ist vielfach die Lösungsgeschwindigkeit nicht durch die Diffusion, sondern durch geschwindigkeitsbestimmende elektrochemische Vorgänge in der Oberfläche selbst begrenzt. Wie dem auch sei, jedenfalls ist für die Auflösung reinen Nickels in Salzsäure unter Depolarisation durch Sauerstoff nach den erwähnten Versuchen von SCHMIDT die Proportionalität mit der gesamten Oberfläche sichergestellt. Wenn aber Lokalelemente eine erhöhte Lösungsgeschwindigkeit an bestimmten Stellen bewirken sollten, so kommen die auf S. 447 gemachten Überlegungen zur Anwendung.

An einem anderen Teil derselben Nickelpräparate wurde die Hydrierungsaktivität mit Hilfe der schon von SCHMIDT gewählten Hydrierung von Zimtsäureäthylester in alkoholischer Lösung durch gasförmigen Wasserstoff bestimmt. Als Mass der Aktivität diente, da es sich nur um den relativen Vergleich der verschiedenen Katalysatoren handelte, nicht der temperaturunabhängige Faktor der Geschwindigkeitskonstanten, sondern diese selbst bei 25°, auf 1 g Nickel bezogen. Um sie angeben zu können, mussten wir zunächst die kinetischen Verhältnisse der Hydrierung näher untersuchen.

Schliesslich wurden die beiden so bestimmten Grössen graphisch gegeneinander aufgetragen, wobei die Herstellungstemperatur als Hilfsvariable herausfällt.

Herstellung der Katalysatoren.

Das als Ausgangsmaterial dienende Nickelcarbonat (kobaltfrei Kahlbaum) wurde zunächst gesiebt und die teils direkt, teils durch Verreiben und Sieben der gröberen Fraktionen gewonnene feinste Fraktion in einem Schlämmapparat nach KOPETZKY[2]) geschlämmt. Die endgültigen Versuche wurden dann mit der feinsten Schlämmfraktion vorgenommen (*Ni* II). Die vorhergehende Schlämmfraktion (*Ni* I) konnte nicht verwandt werden, da die Aktivität der aus ihr hergestellten Katalysatoren innerhalb einer Probe nicht konstant war

[1]) Z. B. M. CENTNERSZWER, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 297. 1929 oder W. FEITKNECHT, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **21**, Nr. 2. 1930.

[2]) Siehe z. B. H. GESSNER, Die Schlämmanalyse, Leipzig 1931. Herrn Prof. Dr. Frh. v. NOSTITZ (München) sind wir für die freundliche Ausleihung des Apparates zu Dank verpflichtet.

(siehe S. 437). Die Präparate *Ni* II unterscheiden sich demnach voneinander gar nicht im Ausgangsmaterial, wie bei SCHMIDT, sondern nur in Reduktionstemperatur und -dauer.

Der Wasserstoff für die Reduktion wurde elektrolytisch aus wässeriger Kalilauge entwickelt, über erhitzten Palladiumasbest geleitet und mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Er trat dann in das in einem handregulierten elektrischen Ofen liegende Reduktionsrohr ein. Die Temperatur wurde aussen am Rohr mit einem Thermoelement Konstantan/Kupfer gemessen.

Da sich herausstellte, dass die durch Reduktion von *Ni* II erhaltenen Katalysatoren luftempfindlich, die bei nicht mehr als 300° reduzierten sogar pyrophor waren, wurde die Reduktion in einem Glasrohr von ungefähr 30 cm Länge vorgenommen, dessen eines Ende in die in Fig. 1 teilweise dargestellte Kette von ampullenartigen Gefässen zu je etwa 5 cm³ Inhalt auslief. Der mittlere, temperatur-

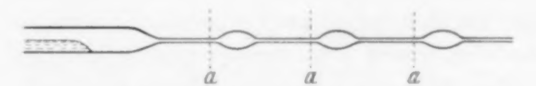


Fig. 1. Ampullenkette für *Ni*-Katalysatoren.

konstante Teil des Rohres war etwas über den halben Querschnitt mit Nickelcarbonat gefüllt. Nachdem die Luft durch Wasserstoff verdrängt war, wurde auf die gewünschte Reduktionstemperatur aufgeheizt, was 1 bis 2 Stunden dauerte. Es wurde dann bis zum Aufhören sichtbarer Wasserbildung reduziert und noch 1 bis 2 Stunden weiter erhitzt.

Nach beendeter Reduktion wurde die Hälfte des Nickels durch Neigen und Klopfen auf die Ampullen zu je 0·3 bis 1 g verteilt und diese im Wasserstoff an den Verengungen bei *a* abgeschmolzen. Die andere Hälfte (etwa 2 bis 3 g) wurde für sich im Reduktionsrohr eingeschmolzen und für die Lösungsversuche aufbewahrt. Auf diese Weise wurden sechs völlig luftfreie Präparate von *Ni* II hergestellt. Ihre Reduktionstemperaturen waren:

Ni II Nr.	4	5	6	3	2	1
Reduktionstemperaturen in Grad	306	356	406	456	506	556

Hydrierung.

Apparatur zur Hydrierung.

Zur Messung der Hydrierungsgeschwindigkeiten wurde eine von SMITH und SPOEHR[1]) angegebene Apparatur benutzt, die das bei konstantem Druck absorbierte Gasvolumen, in unserem Falle Wasserstoff, durch nachströmendes Wasser zu messen erlaubt. Fig. 2 gibt die von uns etwas modifizierte Anordnung wieder.

Eine Schüttelbirne *D* von 50 cm³ Inhalt, die mechanisch im Thermostaten von 25° ± 0·02° geschüttelt wurde, trug als Hals einen kurzen Rückflusskühler, um ein Herausdampfen des Alkohols beim Evakuieren der Apparatur zu verhindern. Sie war in der gezeichneten Weise bei *G* durch Gummischlauchstücke, die nur zur Abdichtung, nicht als Leitungsstücke dienten, beweglich an der Apparatur befestigt. Neben dem Hals besass sie einen Schliffstöpsel *S*. Eine 200 cm³-Bürette *B* enthielt den Wasserstoff. Sie war mit einem Wasserstoffzulass, einer Wasserstrahlpumpe und der Atmosphäre durch Hähne 1, 2 und 3 verbunden. Ein Quecksilbermanometer *C* mass den Wasserstoffdruck. *B* war mit einem vom Thermostatenwasser durchflossenen Mantel umgeben. Der verbrauchte Wasserstoff wurde bei konstantem Druck aus einer entsprechend einregulierten MARIOTTEschen Flasche *A* über ein Glasfritten-Quecksilberventil *V*, das Zurücksteigen und Leerlaufen des Hebers bei kleinen Druckstörungen verhinderte, und einen Quetschhahn *K* durch Wasser ersetzt. Dessen Volumen konnte an der 0·2 cm³ Teilung der Bürette zu verschiedenen Zeiten abgelesen werden.

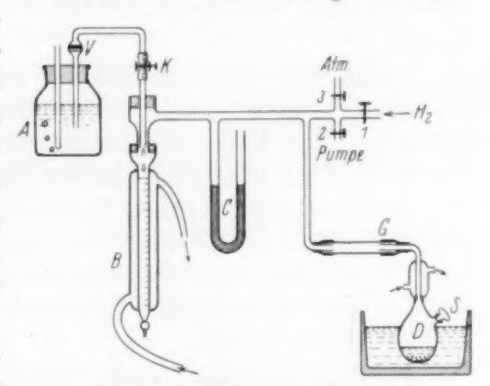


Fig. 2. Hydrierungsapparatur.

Die ganze Apparatur war stets mit Wasserstoff gefüllt. Sollten Substrat oder Katalysator in die Birne eingeführt oder zugefügt werden, so wurde die Birne jedesmal unter Wasserstoffüberdruck bei *G* abgenommen, sie selbst sofort an eine Wasserstoffleitung angeschlossen und die Apparatur im Wasserstoff-Gegenstrom bei *G* ver-

[1]) J. H. C. SMITH und H. A. SPOEHR, J. Am. chem. Soc. 48, 107. 1926.

schlossen. Durch die Öffnung S wurden dann die Substanzen im Wasserstoff-Gegenstrom eingefüllt.

Die Substratlösung wurde aus einer Bürette (siehe weiter unten) gegen den aus der Öffnung S austretenden Wasserstoffstrom nach D gelassen.

Um die auf S. 432 erwähnten Ampullen mit Nickel unter Luftausschluss öffnen zu können, bedienten wir uns einer von Herrn Prof. Hönigschmid freundlicherweise empfohlenen besonderen Vorrichtung. Sie wurde mit der Ampulle im Wasserstoff-Gegenstrom auf die Öffnung S der Birne aufgesetzt. Im Wasserstoffstrom konnte nun die Spitze der Ampulle von aussen her abgebrochen, der Inhalt in die Substratlösung entleert und Ampulle und Spitze zurückgewogen werden.

Schliesslich wurde der nur an seinem oberen, die alkoholische Lösung nicht berührenden Teil mit Bienenwachs bestrichene Stöpsel S eingesetzt. Die ganze Apparatur wurde nun von 2 aus evakuiert und durch 1 mit Wasserstoff gefüllt, bis das Manometer C schwachen Überdruck anzeigte. Durch fünfmaliges Wiederholen dieses Vorganges wurde der Wasserstoff im Apparat völlig durch reinsten ersetzt. Schliesslich wurde Wasser bis zum Nullpunkt in die Bürette gelassen und durch kurzes Öffnen von 3 Druckausgleich mit der Atmosphäre hergestellt.

Zur Einleitung des Versuchs wurde Quetschhahn K geöffnet und das Schüttelwerk mit 100 Hin- und Hergängen in der Minute in Bewegung gesetzt. Hierdurch erst beginnt eine deutliche Hydrierung, kenntlich und messbar an dem Eintropfen von Wasser in B.

Als Substrat diente eine Lösung von 80 g Zimtsäureäthylester in 2000 cm³ absolutem Alkohol. Für jede Hydrierung wurden 30 cm³ davon verwandt. Der Zimtsäureester (Kahlbaum) wurde mehrere Male in einer Kohlensäureatmosphäre im Vakuum destilliert. Siedepunkt bei 13 mm: 140·5° bis 141°. Mit diesem Ester wurden die Katalysatoren 4, 5 und 6 untersucht. Ein zweiter Ansatz wurde noch sorgfältiger gereinigt, um die bei mehrmaliger Verwendung eines Katalysators beobachteten Vergiftungserscheinungen (siehe weiter unten) zu verringern. Zu diesem Zweck wurde auch der absolute Alkohol einer Reinigung mit Kaliumpermanganat und Kalk nach einer Vorschrift von Vanino[1]) unterworfen. Der Ester selbst wurde in einer

[1]) L. Vanino, Präparative Chemie, II. S. 31, 3. Aufl. Stuttgart 1923.

Normalschliff-Glasapparatur im Vakuum destilliert, um Berührung mit Gummi zu vermeiden. Mit dieser Lösung wurden die Präparate *Ni* II Nr. 1, 2 und 3 gemessen. Die fertigen Lösungen wurden in einer 2 Liter-Standflasche mit aufgesetzter Nachfüllbürette mit reinem Wasserstoff gesättigt. Auffüllen und Entleeren der Bürette erfolgte durch Wasserstoffdruck.

Kinetik der Hydrierung.

Nickelpräparate, die vor ihrer Verwendung mit Luft in Berührung gekommen waren, zeigten ausser einer Induktionsperiode bis zu 2stündiger Dauer noch verschiedene Unregelmässigkeiten in der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Nickel- und Estermenge. Wurden jedoch alle beschriebenen Vorsichtsmassregeln angewandt, so zeigten sich folgende Gesetzmässigkeiten erfüllt:

1. Die Induktionsperiode war nach wenigen Minuten überwunden.
2. Die Hydrierung verlief bis fast zum Aufbrauch des Esters geradlinig, d. h. nach nullter Ordnung hinsichtlich des Substrats.
3. Eine sehr kleine Nickelmenge (z. B. 0·13 g) hydrierte überhaupt nicht, während eine etwas grössere (z. B. 0·32 g) schon wirksam war. Ähnliche Beobachtungen werden allgemein bei Hydrierungen mit fein verteilten Metallen gemacht [SKITA bei HÜCKEL[1])] und auf Vergiftungen zurückgeführt.
4. Bei Erneuerung des Substrats über derselben Katalysatormenge nimmt die Geschwindigkeit ab.
5. Bei Vermehrung des Katalysators in demselben Substrat nimmt die Geschwindigkeit zu.

Folgende Annahmen machen diese Befunde verständlich: Die Geschwindigkeit ist zwar der Nickelmenge direkt proportional, aber jede neue Substratportion bringt eine gewisse Menge eines unbekannten Giftes in das System hinein, das vollständig vom Katalysator adsorbiert wird und eine bestimmte Zahl seiner Aktivzentren vergiftet. Als Arbeitshypothese zur Berechnung der endgültigen Versuche wurde dementsprechend für die Geschwindigkeit v (in Kubikzentimeter H_2 pro Stunde) folgende Formel aufgestellt:

$$v = a\,(n - bs). \qquad (1)$$

Dabei ist n die Nickelmenge in Gramm, a die Zunahme der Geschwindigkeit pro Gramm Nickel, also das, was wir in dieser Arbeit

[1]) W. HÜCKEL, Katalyse m. koll. Met. S. 65, Leipzig 1927.

als „Aktivität" (siehe S. 427) definieren wollen. Die wirksame Nickelmenge ist aber vermindert um den vergifteten Teil $b \cdot s$, wo s die Anzahl der bis zur jeweiligen v-Messung erfolgten Substratbeschickungen bedeutet, b die „Giftkonstante", d. h. die Menge Nickel, die durch eine Beschickung von der Hydrierung ausgeschaltet wird.

Die Aktivität lässt sich also nicht einfach durch Division einer Geschwindigkeit durch die anwesende Nickelmenge $\left(\frac{v}{n}\right)$ gewinnen, auch nicht, wie O. SCHMIDT es tut, durch die reziproke Halbwertszeit darstellen, sondern es ist dabei die vorherige Behandlung mit Esterlösungen mit massgebend, es ist die Aktivität:

$$a = \frac{v}{n} + a\,b \cdot \frac{s}{n} \cdot \qquad (2)$$

Der Gang einer vollständigen **Aktivitätsbestimmung** unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse war folgender: In der beschriebenen Weise wurden 30 cm^3 Esterlösung im Wasserstoffstrom in die Schüttelbirne gebracht, mit dem Inhalt einer Nickelampulle versetzt und die Apparatur mehrmals evakuiert und mit Wasserstoff gefüllt. Nach Einleitung der Reaktion wurde der Meniskus in der Bürette B alle 5 Minuten abgelesen. Nach beendeter Wasserstoffabsorption wurde in der S. 433 beschriebenen Weise die Schüttelbirne von der Apparatur abmontiert, die vom Nickel grossenteils abpipettierte Hydroesterlösung durch 30 cm^3 neuen Ester ersetzt und dieser wieder hydriert. Nach dem dritten Substratwechsel wurde nur etwa die Hälfte der Estermenge hydriert, der Versuch unterbrochen und durch Zugabe eines zweiten Ampulleninhaltes die Nickelmenge variiert. Mit der vermehrten Nickelmenge wurden der Rest des Esters und wieder $1^1/_2$ neue Substratportionen hydriert, dann wieder neuer Katalysator hinzugefügt und nochmals $2^1/_2$ Portionen hydriert. Den Verlauf eines solchen Hydrierungsganges ersieht man am besten aus den Kurven in Fig. 3. Auf der Abszisse ist die Zeit in Minuten, auf der Ordinate das absorbierte Wasserstoffvolumen in Kubikzentimeter für einen herausgegriffenen Versuch (*Ni* II Nr. 5) aufgetragen.

Der maximale, also weder von der Induktionsperiode (Diffusion?) noch von dem Endabfall beeinflusste Neigungstangens der einzelnen, fast geradlinigen Kurven stellt die Geschwindigkeit v dar, die zu den jeweiligen n- und s-Werten gehört. Tragen wir die Werte für $\frac{v}{n}$ und $\frac{s}{n}$ gegeneinander graphisch auf, so muss nach Gleichung (2) eine

Gerade resultieren. Der Fig. 3 z. B. entspricht in diesem Sinne Fig. 4.

Man sieht, dass die Gleichung (2) erfüllt ist. Das gilt für alle Präparate *Ni* II, teilweise sogar mit besserer Annäherung als in dem

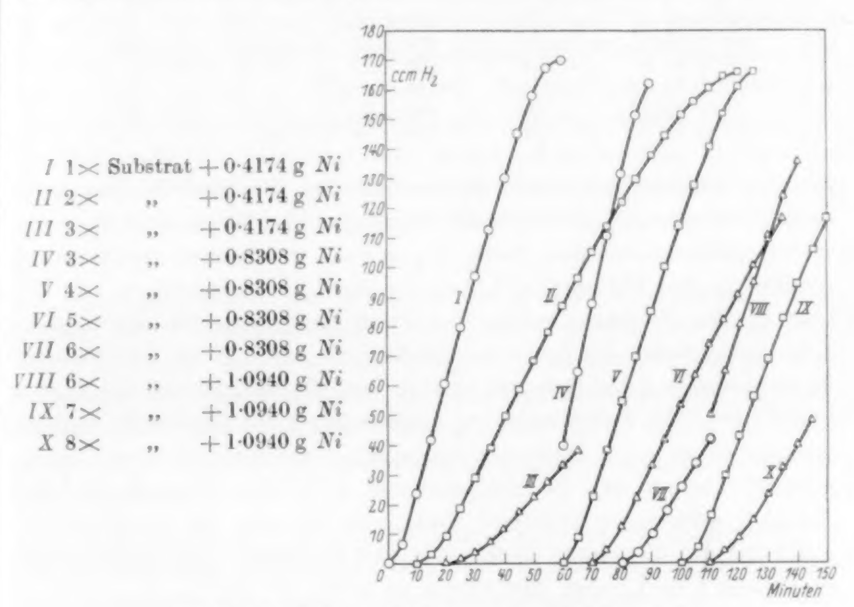


Fig. 3. *Ni* II Nr. 5, Zeitkurven der Hydrierung. („1×Substrat“ = 30 cm³ Esterlösung.)

gezeichneten Beispiel. (Bei *Ni* I ist die Gerade für jede Nickelportion eine andere. *Ni* I wurde daher nicht weiter benutzt.)

Der Ordinatenabschnitt in Fig. 4 gibt uns direkt die Aktivität a, der Neigungstangens gibt $a \cdot b$ und damit die Giftkonstante b. Nachfolgende Tabelle 1 zeigt die so erhaltenen Resultate für die bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Katalysatoren.

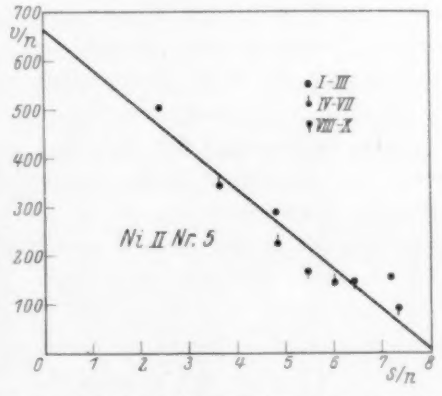


Fig. 4. Graphische Bestimmung der Aktivität aus Fig. 3.

Tabelle 1.

Katalysator	Reduktions-temperaturen in Grad	Aktivität	Gift-konstante	Substrat
Ni II Nr. 4⁺	306	580 ± 30	0·106	alt
Ni II Nr. 5	356	665 ± 40	0·123	
Ni II Nr. 6	406	290 ± 20	0·135	
Ni II Nr. 3⁺	456	118 ± 3	0·17	neu
Ni II Nr. 2	506	205 ± 30	0·16	
Ni II Nr. 1	556	100 ± 5	0·25	

Die Ablesefehler in den Zeiten und den Wasserstoffvolumina, in deren Reduzierung auf Normalbedingungen, die Wäge- und Pipettierfehler reichen zusammen nicht aus, um die Streuungen der einzelnen Punkte in den Figuren nach Art der Fig. 4 zu rechtfertigen. Es sind also in der Reaktion selbst bzw. der Beschaffenheit des Systems noch unbekannte Einflüsse vorhanden, die, wie oft bei Geschwindigkeitsmessungen, das Resultat stärker beeinflussen, als die eigentlichen Messfehler. Die Fehlergrenze muss daher nicht aus diesen, sondern aus der gefundenen Streuung entnommen werden. Sie wurde so ermittelt, als ob der Neigungstangens $a \cdot b$ der wahrscheinlichsten Geraden seinerseits fehlerfrei wäre, nämlich aus der mittleren Abweichung der einzelnen Punkte von der Geraden. Die Fehlergrenzen in Tabelle 1 sind daher eher etwas zu weit.

Man sieht an den Ergebnissen, dass im allgemeinen mit steigender Reduktionstemperatur der Präparate ihre katalytische Aktivität abnimmt, was ja zu erwarten ist. Die mit ⁺ bezeichneten Katalysatoren waren nach beendeter Wasserbildung noch einmal gleiche Zeiten auf gleiche Temperaturen erhitzt worden und haben daher geringere Aktivitäten als ihrer Temperatur entspricht. Die Rekristallisation steigt also, wie immer, mit Temperatur und Erhitzungsdauer.

Die Reihenfolge der Tabelle 1 ist die zeitliche der Hydrierungsversuche. In dieser Reihe nimmt die Giftkonstante, also die vergiftende Verunreinigung in je 30 cm³ Esterlösung, stetig zu, und zwar sowohl in der einfach gereinigten „alten" Lösung, wie in der nach S. 434f. intensiv gereinigten „neuen". Man sieht weiter, dass diese Reinigung den Giftgehalt nicht vermindert hat. Die zeitliche Zunahme steht vielleicht in Zusammenhang mit Beobachtungen von KRONSTEIN[1]) über eine allmähliche Polymerisation des Esters.

[1]) A. KRONSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 4152. 1902.

Oberflächenbestimmung.

Die Angriffszahl.

Gemäss der Gleichung S. 430 ist die Lösungsgeschwindigkeit proportional der Oberfläche. Der Proportionalitätsfaktor in Gramm Nickel/cm^2 · sec, die sogenannte „Angriffszahl", muss zunächst bestimmt werden, indem Proben bekannter Oberfläche in gemessenen Zeiten gelöst werden. Wir konnten die Auflösungsversuche von O. Schmidt durchaus bestätigen; auch bei uns erwies es sich zur Erzielung reproduzierbarer Werte insbesondere bei den Pulvern als nötig und ausreichend, zu rühren und ausserdem einen Luftstrom konstanter Geschwindigkeit als Depolarisator durch die Reaktionsflüssigkeit zu leiten.

Die Auflösungen wurden in einem 2-Liter-Filtrierstutzen ausgeführt, der in den Thermostaten von 25° eingesetzt war und einen Zentrifugalrührer enthielt. Die Rührgeschwindigkeit betrug bei allen Versuchen 420 Touren/Minute. Als Lösungsmittel dienten für jeden Versuch 1·5 Liter 2·5%iger Salzsäure. Die Luft wurde aus einer Pressluftflasche über einen automatischen Strömungsregler durch die Säure geleitet.

Zuerst wurde, wie gesagt, die Angriffszahl an einem Nickelblech von ausmessbarer Oberfläche bestimmt. Aus einem grösseren Stück Rein-Nickelblech (Cochius, hartblank) wurde ein quadratisches Stück von etwa (5 cm)^2 herausgeschnitten, mit Ammoniak von etwa anhaftendem Oxyd gereinigt, gewaschen, auf Hochglanz poliert und nochmals gereinigt. Das gewogene Blech wurde an einem Glasgestell in die Säure getaucht, nach gemessenen Zeiten (einige 1000 Sekunden) herausgezogen, rasch mit Wasser und Alkohol gewaschen, getrocknet und zurückgewogen. Die Gewichtsdifferenz gibt die in der betreffenden Zeit in Lösung gegangene Nickelmenge an. Die Lösungsgeschwindigkeiten bei verschiedener Stellung des Bleches sind in der Tabelle 2 zusammengestellt und zusammengehörige Werte gemittelt.

Aus der Tabelle sehen wir, dass die Stellung des Bleches zur Flüssigkeitsoberfläche von Einfluss, die zum Rührerumlauf dagegen ohne solchen auf die Auflösungsgeschwindigkeit ist. Dies kommt daher, dass der Zentrifugalrührer im wesentlichen vertikale Strömung erzeugt. Weiter ist ersichtlich, dass — im Gegensatz zu den Pulvern — der Luftzutritt den hier an sich langsamen Angriff nicht wesentlich ändert.

Tabelle 2.

Stellung des Bleches		Zahl der Messungen	Geschwindigkeit (g/sec) · 10^6	Luft?	Mittel · 10^6
relativ zur Flüssigkeitsoberfläche	relativ zum Rührerumlauf				
⊥	‖	3	4·62	+	4·53
⊥	‖	2	4·70	—	
⊥	‖	2	4·24	+	
⊥	‖	1	4·50	+	4·50
⊥	⊥	1	4·50	+	
‖	‖	2	5·17	—	5·47
‖	‖	2	5·76	+	

Wie die Ausmessung ergab, hatte das Blech eine Oberfläche von $50{\cdot}8\ cm^2$. Da sich von diesem Blech $4{\cdot}50 \cdot 10^{-6}$ g/sec bzw. $5{\cdot}47 \cdot 10^{-6}$ g/sec lösten, so lösen sich bei einem Pulver, also ohne Rücksicht auf die Strömungsrichtung, im Mittel

$$0{\cdot}98 \cdot 10^{-7}\ g/sec \cdot cm^2.$$

Über den geringen Einfluss der andersartigen Rührbedingungen bei Blech und Pulver vergleiche SCHMIDT loc. cit.

Lösungsgeschwindigkeit der Katalysatoren.

Die für die Oberflächenbestimmung zurückgelegten Teile der Nickelpräparate sollten zur Feststellung der Reproduzierbarkeit der Werte in kleinere Teile unterteilt werden. Um dies im Wasserstoffstrom durchzuführen, wurde das Rohr mit dem Nickelpulver (Rest des Reduktionsrohres; siehe S. 432) mit einem beweglichen Gummischlauch (Gummilutscher) an eine besondere „Spinne" angesetzt. Durch geeignete Bewegungen konnte das Rohr in Wasserstoffatmosphäre geöffnet und sein Inhalt auf drei an die Beine der Spinne angeschlossene, zuschmelzbare und gewogene dünnwandige Kölbchen verteilt werden.

Die Apparatur für die Auflösung war die gleiche wie bei der Bestimmung der Angriffszahl.

Zur Oberflächenbestimmung der Nickelpulver musste aber erst ein Verfahren der Probeentnahme aus der Lösung in kurzen Zeiten und eine Bestimmungsmethode für kleine Nickelkonzentrationen aus-

[1]) Neue Rührerstellung.

gearbeitet werden, da in der schon öfters zitierten Arbeit von O. SCHMIDT hierüber keine näheren Angaben vorliegen.

Um bei der **Probeentnahme** das gelöste Nickel vom aufgeschlämmten ungelösten Pulver zu trennen, benutzten wir Eintauchnutschen für umgekehrte Filtration[1]). Die Nutschen (*A* in Fig. 5), die uns die Firma Schott & Gen. freundlicherweise in ganz besonders gleich durchlässigen Exemplaren heraussuchte, wurden mit einem kurzen Gummistück Glas an Glas an Gefässe *B* der gezeichneten Form angesetzt. Die Nickellösung wurde innerhalb etwa 10 Sekunden mit der Wasserstrahlpumpe durch die Filter gesogen. Besondere Versuche zeigten, dass kein elementares Nickel hindurchging. Da jedoch die Glasfilter allein mit der Zeit für das elementare Nickel etwas durchlässig wurden, wurden noch aufgeklebte Papierfilter[2]) vorgeschaltet. Die Pumpe war in der gezeichneten Weise durch Dreiweghähne von den Gefässen *B* getrennt.

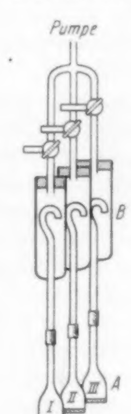


Fig. 5. Filtergerät zur Probeentnahme bei der *Ni*-Auflösung.

Nachdem Temperatur, Rührgeschwindigkeit und Luftstrom einreguliert waren, wurde mit einem dicken Glasstab das Kölbchen mit dem zu lösenden Nickel dicht über der Flüssigkeitsoberfläche zertrümmert und gleichzeitig eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Nach einigen Sekunden wurde die ganze Vorrichtung der Fig. 5 soweit gesenkt, dass Nutsche I in die Säure eintauchte. Ihre Verbindung mit der Pumpe durch Drehen des Dreiweghahnes bewirkte dann den Beginn, ihre Verbindung mit der Atmosphäre das Ende der ersten Probeentnahme. Mit etlichen Sekunden Abstand folgten in gleicher Weise Nutsche II und III.

Durch Kombination dreier Stoppuhren wurden diese sechs Zeitpunkte bestimmt. Die Einlaufszeiten selbst für die entnommenen etwa 50 cm³ betrugen 10 bis 15 Sekunden; die gefundenen Konzentrationen wurden dann der Mitte zwischen Beginn und Ende dieser Zeit zugeordnet. [Der hierdurch entstehende Fehler fällt wegen der Geradlinigkeit der Lösungskurve (Fig. 7) nicht sehr ins Gewicht.]

Die entnommenen Lösungsproben wurden nach einer Mikromethode **analysiert**.

[1]) Schott & Gen., Liste 4041, Nr. 36G3. [2]) Schleicher & Schüll, Nr. 575.

Für die Vorversuche wurde zunächst eine von Löffelbein und Schwartz[1]) angegebene titrimetrische Methode mit kleinen Abänderungen benutzt: 50 cm³ der abpipettierten Lösung wurden zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure in einem Becherglas langsam zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und wieder eingedampft, bis die Salzsäure vollkommen vertrieben war. Aus der wässerigen Nickelchloridlösung wurde das Nickel mit siedender konzentrierter Oxalsäurelösung gefällt. Der Niederschlag wurde auf einer Mikroglasfilternutsche abfiltriert, mit Wasser bis zur Oxalsäurefreiheit gewaschen, auf dem Filter in heisser Schwefelsäure (1:4) gelöst und mit $^1/_{100}$ norm. $KMnO_4$ aus einer Mikrobürette titriert (Testanalyse: eingewogen und gelöst: 2·54 mg/50 cm³; gefunden 2·35 und 2·38 mg/50 cm³). Die ersten Lösungsversuche mit dieser Methode ergaben, dass die erhaltenen Zeitkurven der Form nach mit denen von Schmidt übereinstimmten.

Da die Bestimmungsmethode aber ziemlich langwierig und für die kleinen Nickelkonzentrationen, die bei den inaktivsten Katalysatoren auftreten, zu unempfindlich ist, wurde nach einer bequemeren und genaueren Methode Umschau gehalten. Wir benutzten die kolorimetrische Nickelbestimmungsmethode von Rollet[2]): Zur abpipettierten Nickellösung wird Bromwasser bis zum Verbleiben von freiem Brom zugesetzt. Durch Ammoniak wird alles Brom gebunden und dann alkoholische Dimethylglyoximlösung (1%ig) zugesetzt. Es entsteht die tiefrot gefärbte Komplexverbindung eines höherwertigen Nickelions. Die Vergleichslösung für die Colorimetrie muss gleichzeitig mit den zu analysierenden Lösungen einen Tag vor der Messung angesetzt werden. Zu ihrer Herstellung gingen wir von einer Nickelsulfatlösung von bekanntem Gehalt aus. Das Nickel wurde elektrolytisch bestimmt. Der Metallniederschlag (0·2443 g) wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Vertreibung überschüssiger Salzsäure zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und zum Liter verdünnt. Die Lösung war demnach 0·0083 norm. Von dieser Lösung wurden 5 cm³ auf 100 cm³ verdünnt und hiervon 5, 10, 15, 20, 25 cm³ je in ein 50 cm³-Messkölbchen gebracht, mit Bromwasser, Ammoniak und Dimethylglyoximlösung versetzt und auf 50 cm³ aufgefüllt. Die so gewonnenen Lösungen abgestufter Konzentration wurden in einem Pulfrich-Stufenphotometer von Zeiss mit einem Okularfilter für 530 ± 100 mμ (grün) alle mit der konzentriertesten verglichen, die Küvetten vertauscht und die Resultate gemittelt. Die Trommelteilung gibt direkt das Intensitätsverhältnis. Es ist innerhalb eines Prozents reproduzierbar.

Fig. 6 zeigt eine Eichkurve, die durch Auftragen der Logarithmen des Intensitätsverhältnisses gegen die Konzentrationen der fünf Lösungen erhalten wurde. Sie ist geradlinig, das Beersche Gesetz also in unserem Bereich erfüllt. Durch Interpolation auf dieser Geraden kann dann die Konzentration der gleichzeitig angesetzten unbekannten Lösungen abgelesen werden (Testanalyse: gegeben: 79 mg; gefunden: 80·4 mg und 82·6 mg).

In dieser Weise wurden die sechs Katalysatoren *Ni* II untersucht. Ein typisches Beispiel zeigt Fig. 7. Die Ordinate gibt die Kon-

[1]) W. Löffelbein und J. Schwartz, Ch. Ztg. **47**, 369. 1923. [2]) A. P. Rollet, C. r. **183**, 212. 1926.

zentration der zur Abszissenzeit entstandenen Lösung in Gramm Nickel/cm³. Die Figur enthält zwei unabhängige Messungen, die an zwei Abfüllungen desselben Präparates ausgeführt worden sind, beide auf 1 g Nickel bezogen. Der Neigungstangens der Kurven ist die jeweilige Lösungsgeschwindigkeit als Konzentrationszunahme pro Sekunde. Die durchweg erhaltenen Geraden, die nicht durch den Nullpunkt gehen, zeigen, dass nach anfänglich rascherer Auflösung eines disperseren Anteils bald eine konstante Auflösungsgeschwindigkeit und damit auch Korngrösse erreicht wird. Ein Mass für die ursprünglich, d. h. bei der Hydrierung vorhandene Oberfläche ist natürlich nur die allererste Lösungsgeschwindigkeit.

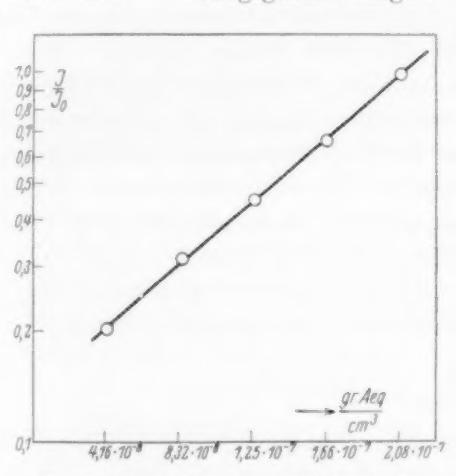


Fig. 6. Extinktion von *Ni*-Dimethylglyoximlösungen.

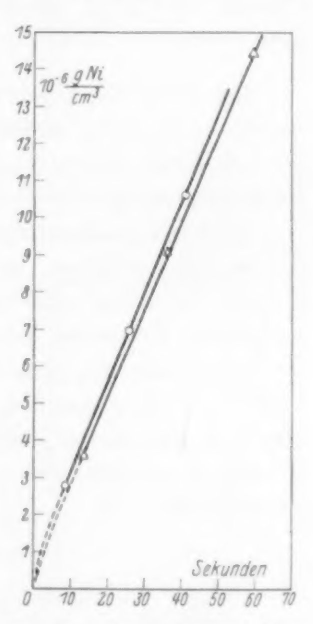


Fig. 7. Lösungskurve eines *Ni*-Pulvers.

Diese ist aber weder direkt messbar noch extrapolatorisch zu erfassen. Als ungefähres Mass benutzen wir daher mit Schmidt die mittlere Lösungsgeschwindigkeit in einem ersten Intervall, aus praktischen Gründen die in den ersten 15 Sekunden.

Die Tabelle 3 enthält die von den auf 1 g Nickel umgerechneten Diagrammen abgelesenen Werte für die nach 15 Sekunden entstandene Lösungskonzentration, und zwar neben den Einzelresultaten die Mittelwerte und deren mittlere Fehler, für deren Ursprung wieder das auf S. 438 Gesagte gilt.

Tabelle 3.

Katalysator *Ni* II	15-Sekundenwert pro Gramm und Kubikzentimeter Lösung · 10^6	Mittelwert · 10^6
Nr. 4	4·1; 4·3	4·2 ± 0·1
Nr. 5	4·3; 3·9	4·1 ± 0·2
Nr. 6	3·2	3·2
Nr. 3	2·35; 2·5	2·4 ± 0·1
Nr. 2	3·6; 3·8; 3·2	3·5 ± 0·3
Nr. 1	2·0; 1·95; 1·8	1·9 ± 0·1

Bei *Ni* II Nr. 3 wurde auch der vorher für die Hydrierung verwandte und seither unter Alkohol aufbewahrte Teil selbst aufgelöst; der erhaltene Wert (2·5 gegen 2·35 bei der zurückgelegten anderen Hälfte) zeigt, dass beide Hälften identisch sind[1]).

(Die Endgeschwindigkeiten, also die Neigungen des geradlinigen Kurvenstückes selbst, zeigen von einem Katalysator zum anderen dieselbe Variation, aber mit stärkeren Streuungen; sie sind indes in geringerem Grade ein Mass der anfänglichen Oberflächen.)

Bedenken wir, dass die angegebenen Konzentrationen sich auf 1 cm³ und 15 Sekunden beziehen, die Angriffszahl von $0{\cdot}98 \cdot 10^{-7}$ aber auf das ganze Volumen von 1500 cm³ und 1 Sekunde (siehe S. 440), so erhalten wir zur Umrechnung auf spezifische Oberflächen einen Faktor von

$$\frac{1500}{15 \cdot 0{\cdot}98 \cdot 10^{-7}} = 1{\cdot}02 \cdot 10^{9}.$$

Die so berechneten spezifischen Oberflächen der Nickelproben sind in Tabelle 4 mit den zugehörigen Aktivitäten zusammengestellt.

Tabelle 4.

Katalysator *Ni* II	Oberfläche in $cm^2/g \cdot 10^{-3}$	Aktivität
Nr. 4	4·28	580
Nr. 5	4·20	665
Nr. 6	3·27	290
Nr. 3	2·45	118
Nr. 2	3·57	205
Nr. 1	1·94	100

[1]) Die Vergiftung, die nach der Hydrierungsmessung am Schluss 30% dieses Nickels ergriffen hatte, beeinflusst demnach die Auflösung nicht.

Die Oberflächen liegen bei unseren Katalysatoren in der Grössenordnung $10^3 \, cm^2/g$. Sie sind damit um rund eine Zehnerpotenz kleiner als die Oberflächen der SCHMIDTschen Präparate. Wahrscheinlich liegt dieser Unterschied bei sonst ähnlichen Herstellungsbedingungen an der Reduktionsdauer und dem Schlämmverfahren. Eine Rückprüfung erfährt unsere Oberflächenbestimmung dadurch, dass Herr Dr. SCHULTES im hiesigen Laboratorium im Rahmen einer Arbeit über die Bestimmung von Katalysatoroberflächen durch Farbstoffadsorption[1]) auch eines unserer Pulver nach seiner völlig abweichenden Methode untersucht hat und zu dem in derselben Grössenordnung liegenden Wert von $5 \cdot 10^3 \, cm^2/g$ gelangt ist.

Besprechung der Ergebnisse.

Man sieht zunächst, dass Oberfläche und Aktivität, wie zu erwarten, einander symbat sind. Um die Form der Abhängigkeit im Sinne unserer anfänglichen Ausführungen zu erkennen, tragen wir in Fig. 8 die Aktivitäten als Ordinaten gegen die zugehörigen spezifischen Oberflächen als Abszissen auf. Es ist ganz ausserhalb der (durch die Grösse der Kreise angedeuteten) Fehlergrenzen ersichtlich, dass keine Geradlinigkeit besteht. Bezeichnen wir die spezifische Oberfläche mit F und setzen an:

$$a = k \cdot F^m,$$

so ist sicherlich $m > 1$.

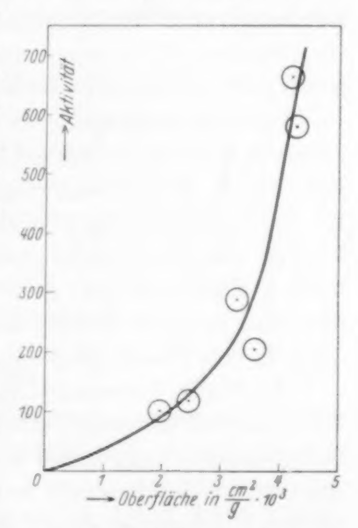


Fig. 8. Spezifische Aktivität und spezifische Oberfläche.

Zur Bestimmung von m wurde Fig. 8 in ein doppellogarithmisches Diagramm verwandelt und versucht, dessen Punkte durch eine Gerade darzustellen. Das Resultat ist in zwei Richtungen interessant. Einerseits zeigt sich, dass von einem konstanten Exponenten überhaupt nicht gesprochen werden kann, dass vielmehr m mit steigender Aktivität selbst zunimmt. Zweitens ist die Neigung der logarithmischen Kurve überraschend gross, sie variiert etwa zwischen 1·8 und 4; im Mittel beträgt m ungefähr 2·8.

---

[1]) Erscheint später.

Man könnte versucht sein, dieses Ergebnis durch eine Überlagerung einer Katalyse an den Kanten der Kristallite ($m=2$) und einer an ihren Ecken ($m=3$) darzustellen, etwa nach:

$$a = k_1 F^2 + k_2 F^3.$$

Eine solche Darstellung durch zwei wählbare Konstanten ist natürlich mit gewisser Annäherung möglich, doch noch nicht ohne Willkür. (Eine rein empirische Wiedergabe durch eine Potenzreihe mit wählbaren, teilweise negativen Koeffizienten wäre besser möglich, aber nicht nutzbringend.) Wir wollen uns daher auf das qualitative Resultat beschränken, dass sicherlich nach unseren Versuchen die Aktivität rascher ansteigt als die Oberfläche, und uns fragen, was das bedeuten kann.

Es wurde ja schon anfangs erwähnt, dass beim Nichtzutreffen der idealisierten Voraussetzungen von Schwab und Pietsch[1]) Abweichungen von der Ganzzahligkeit des Exponenten m zu erwarten sind. Hier soll nun diskutiert werden, welchen Einfluss diese Abweichungen auf die Bedeutung des Resultats haben können bzw. ob ein primärer Wert $m=1$ durch sie zu den gefundenen Werten abgewandelt worden sein könnte.

Die erste Annahme, die nicht streng zuzutreffen braucht, ist die, dass alle Körner der Pulver Einkristalle sind. Wenn das nicht der Fall ist, so können vorwiegend die gröberen Pulver polykristalline Körner enthalten, die eine kanten- und eckenreichere Oberfläche aufweisen als Einkristalle gleicher Grösse. Ein etwaiger Exponent 2 oder 3 kann dadurch dem Wert 1 genähert werden, natürlich ist aber eine primäre Proportionalität mit der Oberfläche, also ein Exponent 1, von diesem Einfluss unabhängig.

Auch die Voraussetzung der geometrischen Ähnlichkeit der Einzelkristallite zweier Pulver braucht wegen Verwachsungen, Habitusunterschieden usw. nicht erfüllt zu sein. Auch hiervon würde eine primäre Proportionalität unberührt bleiben, und nur primäre Exponenten >1 können durch solche Abweichungen in nicht angebbarer Richtung geändert werden.

Wenn ferner die Pulver nicht homogendispers sind und ausserdem die Verteilungsfunktion der Korngrössen in verschiedenen Pulvern nicht übereinstimmt, lässt eine einfache Überlegung Abweichungen von ganzen Zahlen erwarten. Und zwar wird der Exponent ver-

---

[1]) Vgl. Anm. 2. S. 427, Mitteilung III.

grössert, wenn die feineren Pulver inhomogener sind, im anderen Fall verkleinert. Auch dieser Einfluss erfasst den Exponenten 1 natürlich nicht.

Endlich muss man sich fragen, ob, besonders im ersten Stadium, die Lösungsgeschwindigkeit wirklich ein Mass für die geometrische Oberfläche ist (siehe auch S. 431), und ob nicht vielmehr auch der Säureangriff bevorzugt an aktiven Stellen (z. B. als Anoden von Lokalelementen) einsetzt. Es ist klar, dass eine solche Abweichung den Exponenten, der katalytische Aktivität und Lösungsgeschwindigkeit verbindet, unbedingt der 1 nähern muss.

Im ganzen ist also zu ersehen, dass die gefundene Abweichung von der Ganzzahligkeit von m bei realen Metallpulvern durchaus zu erwarten ist und daher keinen direkten Anlass zu der Annahme einer kombinierten katalytischen Wirkung (etwa Ecken und Kanten) gibt. Dabei ist aber unter den besprochenen Gründen, die m verändern, wie wir sahen, keiner, der bei einer primären Proportionalität der Aktivität mit der Oberfläche sekundär einen Exponenten über 1 vortäuschen könnte.

Es ist demnach erwiesen, dass die Hydrierungsaktivität unserer Nickelpulver nicht auf die ganze Oberfläche gleichmässig verteilt ist, sondern dass ein kristallographisches Strukturelement niedrigerer Dimension als die Fläche hauptsächlich Träger der aktiven Zentren ist. Als solches Strukturelement kommen die Kanten, vielleicht auch die Ecken der Mikrokristalle in Frage. Aus den besprochenen Gründen liefert der gefundene Zahlenwert für m keine nähere Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten.

Zusammenfassung.

Es werden nach einer von O. Schmidt angegebenen Methode spezifische Oberflächen und spezifische katalytische Aktivitäten von Nickelpulvern gemessen und verglichen.

Die Hydrierung von Zimtsäureäthylester in Alkohol mit Wasserstoff an Nickel verläuft nach nullter Ordnung und proportional der Nickelmenge, wenn die Vergiftung durch eine unbekannte Beimengung des Esters berücksichtigt wird. Kinetische Messungen ergeben Zahlenwerte für die Aktivität von sechs Nickelkatalysatoren.

Die spezifische Oberfläche derselben Katalysatoren wird aus ihrer Anfangslösungsgeschwindigkeit in Salzsäure bestimmt. Dazu wird ein System der Probeentnahme durch Schnellfiltration sowie

eine titrimetrische und eine colorimetrische Mikrobestimmungsmethode für Nickel erprobt und verwandt.

Für beide Messreihen werden die Präparate durch besondere Vorrichtungen vor schädigendem Luftzutritt geschützt.

Die erhaltenen Oberflächen und Aktivitäten sinken mit steigender Reduktionstemperatur und -dauer.

Die Aktivitäten steigen etwa mit der 2·8. Potenz der Oberflächen in einem Bereich von 1:6·6.

Eine eingehende Diskussion dieses Ergebnisses führt dazu, dass in diesem Fall nicht einfach die Oberflächen, sondern wahrscheinlich Kanten oder Ecken oder beide der Mikrokristalle vorwiegende Träger der katalytischen Aktivität sind.

Herr Geheimrat Prof. Dr. H. Wieland als Direktor des Laboratoriums, die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und in besonderem Masse die Münchener Universitäts-Gesellschaft haben die Durchführung dieser Untersuchung durch freundliche Zuwendung von Mitteln, Materialien und Apparaten ermöglicht und unterstützt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, allen Genannten an dieser Stelle hierfür nochmals herzlich zu danken.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akad. der Wissensch.
März 1931.

Über die Quantenausbeute bei der Photolyse des Silberchlorids[1]).

Von

P. Feldmann.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 4. 31.)

Es wird eine potentiometrische Methode ausgearbeitet, mit welcher die Abspaltung von Chlor während der Belichtung von Silberchloridniederschlägen unter Nitritlösung als Chloracceptor verfolgt wird. Die Quantenausbeute bei $\lambda = 365$ mμ erreicht Werte[1]), welche innerhalb der Versuchsfehler von einigen Prozenten gleich Eins sind und nach längerer Belichtung abfallen. Unregelmässigkeiten, welche sich zu Beginn der Belichtung bemerkbar machen, haben in der nachfolgenden Arbeit (mit A. Stern) ihre Aufklärung gefunden.

I. Einleitung.

Setzt man die Silberhalogenide der Einwirkung von Licht einer ihrem Absorptionsbereich angehörenden Wellenlänge aus [die langwellige Absorptionsgrenze des Silberchlorids liegt bei etwa 390 mμ[2])], so verfärben sie sich durch Bildung von Silber und gleichzeitig wird Halogen abgespalten[3]). S. E. Sheppard und A. P. H. Trivelli[4]) sowie K. Fajans[5]) haben unabhängig voneinander die Ansicht geäussert, dass der Prozess, der sich im Silberhalogenid bei Belichtung abspielt, im Übergang von Elektronen von Halogen- zu Silberionen bestehe. Nun sind nach K. Fajans[6]) die Halogenionen im Silberhalogenidgitter (mit Ausnahme des Fluorids) stark durch die nicht edelgasähnlichen Silberionen deformiert und die Bindung in diesen Gittern bildet ein Übergang zwischen der idealen Ionenbindung und der ganz unpolaren Bindung. Auf jeden Fall kann man aber den photochemischen Prozess als einen vollständigen Übergang von Elektronen zu dem positiven Bestandteil des auch im Falle von AgJ noch eine gewisse Polarität aufweisenden Gitters betrachten, und zwar von Elektronen, die dem

[1]) Vgl. die vorläufige Mitteilung: Naturw. **16**, 530. 1928. [2]) R. Hilsch und R. W. Pohl, Z. Physik **64**, 606. 1930. [3]) Vgl. besonders Lüppo-Cramer, Eders Handbuch der Photogr. Bd. 2, Teil I, S. 163ff. Siehe auch S. 451 dieser Arbeit. [4]) S. E. Sheppard und A. P. H. Trivelli, Photogr. J. **61**, 403. 1921. [5]) K. Fajans, Ch. Ztg. 1921, S. 666; Z. Elektrochem. **28**, 499. 1922. [6]) K. Fajans, Naturw. **11**, 165. 1923; von späteren Arbeiten vgl. den Beitrag in Eders Handbuch der Photogr. **2**, 1. 1927.

negativen Bestandteil angehören oder auch in gewissem Grade beiden Bestandteilen gemeinsam sind. Es erhebt sich die Frage, ob die Absorption eines Lichtquants im Silberhalogenid stets mit einem derartigen Elektronenübergang, also mit der Bildung eines Chlor- und Silberatoms verbunden, ob also die photochemische Quantenausbeute im Sinne der EINSTEINschen Äquivalenzbeziehung Eins ist. Da die Photolyse der Silberhalogenide die Grundlage für die wichtigsten Verfahren der Photographie bildet, hat die Bestimmung der Quantenausbeute, mit der sie geschieht, in den letzten Jahren mehrfach Bearbeitung gefunden. Die ersten Messungen dieser Art wurden an Emulsionen ausgeführt, wie sie in der photographischen Praxis verwendet werden. F. WEIGERT und W. SCHÖLLER[1]) untersuchten eine sehr feinkörnige photographische Emulsion, die ausser Silberchlorid und Gelatine vor allem noch Silbersalze organischer Säuren enthielt. Sie kamen zu dem Schluss, dass das EINSTEINsche Äquivalenzgesetz nur für die von feinverteiltem Silber herrührende Absorption gilt, nicht aber für die Absorption im Silberchlorid selbst. Im Gegensatz hierzu stehen die Anschauungen von J. EGGERT und W. NODDACK[2]), die bei ihren Messungen Emulsionen von Silberchlorid und -bromid benutzten, welche wesentlich grobkörniger als die von WEIGERT und SCHÖLLER verwandten, und frei von organischen Silbersalzen waren. Für die gesamte Absorption in der Emulsion erhalten EGGERT und NODDACK Quantenausbeuten, die weit unter Eins liegen[3]). Durch Verteilung der Absorption auf Gelatine und Silberhalogenid ergab sich jedoch für den Anteil des Silberhalogenids bei schwacher Zersetzung die Quantenausbeute Eins. Auch R. LUTHER und F. WEIL[3]) erhielten für die gesamte Absorption in Bromsilbergelatineemulsionen weit unterhalb Eins liegende Quantenausbeuten, führen dies aber nicht wie EGGERT und NODDACK auf eine starke Beteiligung der Gelatine an der Absorption, sondern auf Rückreaktion zurück. Imprägnieren sie nämlich die Emulsion mit Nitrit, so liefert ihre Bestimmungsmethode die Quantenausbeute Eins.

Die Schwierigkeiten bei den Messungen an photographischen Emulsionen, die sich sowohl auf die Bestimmung der Absorption im Silberhalogenid als auch auf die Bestimmung des chemischen Um-

[1]) F. WEIGERT und W. SCHÖLLER, Ber. Berl. Akad. **1921**, 641. [2]) J. EGGERT und W. NODDACK, Ber. Berl. Akad. **1921**, 631; **1923**, 116. Z. Physik **20**, 299. 1923; **31**, 922. 1925. [3]) Vgl. die Bemerkung R. LUTHERS in der Diskussion zum Vortrag J. EGGERTS, Z. Elektrochem. **32**, 500. 1926.

satzes erstrecken, haben dazu geführt, dass über die Auswertung der Versuchsergebnisse noch keine einheitliche Auffassung erreicht wurde[1]). Es lag nahe, diese Schwierigkeiten dadurch zu vermeiden, dass man bindemittelfreies Silberhalogenid zur Messung benutzte, wie dies für andere photochemische Untersuchungen in neuerer Zeit mehrfach geschehen ist. So in den Arbeiten von K. Fajans, W. Frankenburger und W. Steiner[2]), in denen eine optische Sensibilisierung der Silberhalogenide durch adsorbierte Ionen festgestellt wurde, und in Arbeiten von R. Schwarz und seinen Mitarbeitern[3]), von P. P. Koch und Kreiss[4]) und von E. J. Hartung[5]), die mit verschiedenen Methoden Halogenabspaltung beobachteten. Quantenausbeuten an bindemittelfreiem Silberbromid wurden von H. Kieser und von E. Mutter[6]) bestimmt. Niederschläge von Silberbromid werden in diesen Arbeiten unter Wasser teilweise mit Zusatz der Bromakzeptoren Natriumnitrit oder Silbernitrat belichtet. Die belichteten Niederschlagsschichten sind so dick, dass kein Licht durchgelassen wird, so dass zur Bestimmung der absorbierten Energie nur die Messung der eingestrahlten Energie und des Reflexionsvermögens der Schichten notwendig ist. Zur Bestimmung des chemischen Umsatzes wird von Kieser das Silberbromid in Natriumthiosulfat gelöst. Das bei der Belichtung entstandene elementare Silber wird abfiltriert, in Salpetersäure gelöst und mit Rhodanammonium nach Volhard titriert. Die Methode wird stark kompliziert durch eine von Silberkeimen katalysierte Bildung von Silbersulfid aus der Thiosulfatlösung.

E. Mutter bestimmt die bei der Belichtung gebildeten Bromionen, indem er Silbernitrat im Überschuss zugibt und nach Volhard zurücktitriert. Wird die gesamte Absorption, einschliesslich derjenigen, die im belichteten Silberbromid neu auftritt, in Rechnung gesetzt, so ergibt sich bei Kieser durch Silberbestimmung eine maximale

[1]) Vgl. F. Weigert, Z. physikal. Ch. **99**, 499. 1921; Z. Physik **18**, 232. 1923; **34**, 918. 1925. F. Weigert und F. Lühr, Z. Elektrochem. **34**, 605. 1928. J. Eggert und W. Noddack, Z. Physik **21**, 264. 1924; **31**, 925. 1925; **34**, 918. 1925. H. H. Schmidt und F. Pretschner, Z. Physik **58**, 139. 1929.

[2]) K. Fajans, Ch. Ztg. **1921**, S. 666; Z. Elektrochem. **28**, 499. 1922. W. Frankenburger, Z. physikal. Ch. **105**, 255. 1923. W. Steiner, Z. physikal. Ch. **125**, 275. 1927. K. Fajans und W. Steiner, Z. physikal. Ch. **125**, 307. 1927.

[3]) R. Schwarz und H. Stock, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 2111. 1921. R. Schwarz und P. Grosz, Z. anorg. Ch. **133**, 389. 1924.

[4]) P. P. Koch und Kreiss, Z. Physik **32**, 384. 1925.

[5]) E. J. Hartung, J. chem. Soc. London **125**, 2198. 1924.

[6]) H. Kieser, Z. wiss. Phot. **26**, 1. 1928. E. Mutter, Z. wiss. Phot. **26**, 193. 1929.

Quantenausbeute von 0·85. Die Ausbeuten fallen rasch mit wachsender Belichtung. Die Brombestimmung bei MUTTER liefert etwa 30% kleinere Quantenausbeuten als die Silberbestimmung. An einem empfindlicheren Präparat als das von KIESER benutzte, misst MUTTER eine maximale Ausbeute von 0·86. Fehlt der Bromakzeptor Natriumnitrit, so ist die Quantenausbeute nur etwa 0·15 bis 0·11.

R. HILSCH und R. W. POHL[1]) bestimmten Quantenausbeuten an *AgCl*- und *AgBr*-Einkristallen auf rein optischem Wege. Sie benutzten zur Zersetzung Licht, das vom Silberhalogenid nur ganz schwach absorbiert wird (405 mμ bei *AgCl* und 475 mμ bei *AgBr*) und erzielten so eine einigermassen homogene Durchfärbung. Die Absorptionsbande der entstandenen Farbzentren wurde ausgemessen, worauf sich deren Zahl der Grössenordnung nach berechnen liess. Die Quantenausbeuten ergaben sich zu 0·4 für *AgCl* und zu 0·3 für *AgBr*. Der zersetzte Bruchteil des Silberhalogenids war nur von der Grössenordnung 10^{-7}, nach HILSCH und POHL nicht grösser als in einer normal belichteten photographischen Platte. Wenn also auch die Empfindlichkeit dieser Absorptionsmethode sehr hoch ist, so hat sie doch den Nachteil, dass mit ihr nur die Grössenordnung der Quantenausbeute bestimmt wird, und dass sie ausserdem nur für sehr schwach absorbiertes Licht anwendbar ist. Für eine genauere Bestimmung der Quantenausbeute ist man daher zunächst auf chemische Methoden angewiesen. Die Messungen an Emulsionen liefern infolge der ihnen anhaftenden Unsicherheiten wohl auch nicht mehr als die Grössenordnung der Quantenausbeute. Von den Messungen an bindemittelfreiem *AgBr* sind wohl die Ergebnisse MUTTERS sicherer als die KIESERS, da bei Bestimmung des gebildeten Silbers erhebliche Schwierigkeiten auftreten. Einen Grund für die erwähnte, zwischen ihren Messungen auftretende Diskrepanz von 30% vermögen die Autoren nicht anzugeben. Nun wurden schon vor längerer Zeit Ergebnisse der Messung der Quantenausbeute an bindemittelfreiem *AgCl* bei 365 mμ kurz mitgeteilt[2]), die mit einer Methode gewonnen wurden, deren Fehlergrenze nur wenige Prozente betrug. Im folgenden soll diese Methode sowie die mit ihr und einer inzwischen noch verfeinerten Methode gewonnenen Ergebnisse genauer beschrieben werden.

---

[1]) R. HILSCH und R. W. POHL, Z. Physik **64**, 612. 1930. [2]) P. FELDMANN, Naturw. **16**, 530. 1928.

II. Messmethode.

1. Prinzip.

Die Belichtung der in Wasser bzw. Natriumnitritlösung aufgeschlemmten Silberchloridniederschläge erfolgt in einer Anordnung, welche ermöglicht, dass das gesamte eingestrahlte Licht der Wellenlänge 365 mμ vom Silberchlorid absorbiert wird. Die entstehenden Chlorionen werden potentiometrisch bestimmt. Die eingestrahlte Energie wird mit einer Thermosäule gemessen, die mit der HEFNER-Lampe geeicht ist.

2. Versuchsanordnung für Belichtung und Energiemessung.

Ein Becherglas B aus Uviolglas (Fig. 1) von 9 cm Höhe und 6 cm Durchmesser ist mit einer bis in seine Mitte reichenden, sich konisch verjüngenden Einbuchtung O versehen. Das Gefäss, ein kleiner

B Uviolglasgefäss.
O Einbuchtung in B.
R Rührer.
M Reflektor.
E_1, E_2 Blenden.
V_1, V_2 Rouleauverschlüsse.
Q Quarzlampe.
S Spiegel.
T_1, T_2 Thermosäulen.
U Schalter.
K, K' Küvetten.
F Nickeloxydglas.
G Galvanometer.

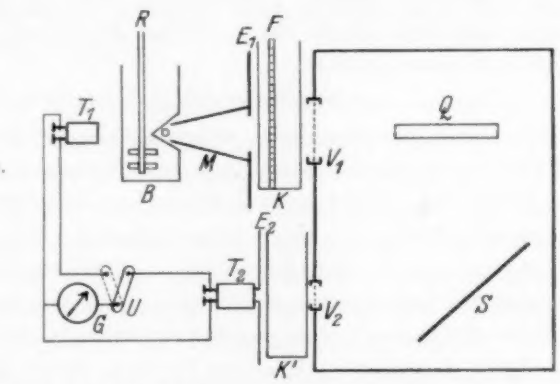


Fig. 1. Versuchsanordnung bei Belichtung und Strahlungsmessung.

Rührer R aus Uviolglas und der diesen treibende Elektromotor sind an einem Stativ befestigt, das sich auf Rädern und Schienen leicht verschieben lässt. In die Öffnung O passt ein kleiner Metallreflektor M. An diesen kann zur Messung der aus dem Reflektor austretenden Energie statt des Becherglases eine Flächenthermosäule T_1 angesetzt werden. Es wurde eine Flächenthermosäule nach MOLL der Firma Kipp & Sohn, Delft, in Verbindung mit einem Drehspulspiegelgalvanometer benutzt. Der Reflektor M sitzt auf der Blende E_1, die eine kreisrunde Öffnung von 1·9 cm Durchmesser hat, so fest, dass er sich während der Messung nicht verschieben kann. Das Licht fällt auf

diese Öffnung durch die das Lichtfilter enthaltende Absorptionsküvette K (vgl. Abschn. 5) und kann durch den Rouleauverschluss V_1 ausgeschaltet werden. Als Lichtquelle dient eine Quecksilberquarzlampe Q von Heräus, welche in einem lichtdichten gut ventilierten Kasten steht. Ein Spiegel S reflektiert Licht von der Quarzlampe durch das Kupfersulfatfilter K' und die Blende E_2 auf das Thermoelement T_2 (von Zeiss nach Voege). Die Thermosäule T_1 dient zur Messung der eingestrahlten Energie, T_2 zur Kontrolle der Konstanz der Quarzlampe während der Belichtung. Besondere Versuche zeigten, dass bei Änderung der Belastung der Quarzlampe die mit T_1 und T_2 gemessenen Ausschläge einander stets proportional sind.

3. Prüfung auf Vollständigkeit der Absorption.

Die Einbuchtung des Belichtungsgefässes hat den Zweck, Lichtverluste durch Reflexion am Glas und besonders an dem Silberchlorid, das durch den Rührer aufgewirbelt wird, zu vermeiden. Der Nachweis, dass dies durch die gewählte Anordnung erreicht wird, wurde folgenderweise geführt.

Erstens wurde gezeigt, dass der aus O zurückreflektierte Teil der einfallenden Strahlung zu vernachlässigen ist. Hierzu wurden zwei 2 mm breite Streifen eines photographischen Auskopierpapiers mit den Schichtseiten nach aussen aufeinandergelegt und so vor der Öffnung O zwischen Reflektor und Gefäss befestigt, dass die eine Schichtseite der Lichtquelle, die andere dem Gefäss zugekehrt war. Die direkt bestrahlte Schicht war schon nach 10 Sekunden intensiv geschwärzt, während die dem Gefäss zugekehrte selbst nach 4 Minuten Belichtungszeit rein weiss blieb. Etwaige Verluste durch Reflexion bleiben daher sicher unter 1%. Im Gefäss wurde während des Versuchs dieselbe Menge Silberchlorid ($^1/_{20}$ Mol) aufgewirbelt, die auch bei den späteren Messungen stets angewandt wurde.

Zweitens ergibt sich aus folgendem Versuch, dass $^1/_{20}$ Mol Silberchlorid genügen, um die eintretende Strahlung vollkommen zu absorbieren. Das mit Wasser gefüllte Gefäss wurde mit einem Blatt eines photographischen Entwicklungspapiers umgeben. Dann wurde 1 Minute lang belichtet. Im Entwickler wurde das Blatt sofort tief schwarz. Wurde dagegen im Gefäss $^1/_{20}$ Mol Silberchlorid durch den Rührer aufgewirbelt, so schwärzte sich das Blatt selbst nach 30 Minuten langer Belichtung nur ganz schwach an wenigen Punkten, wo die Intensität der durchtretenden Strahlung besonders gross war.

Mit derselben Methode konnte nachgewiesen werden, dass auch durch den Boden des Gefässes und die Flüssigkeitsoberfläche kein in Betracht kommender Teil der Strahlung wieder austritt.

4. Das Lichtfilter.

Das Lichtfilter besteht aus der Küvette K (3 cm weit) mit konzentrierter Kupfersulfatlösung und einer Nickeloxydglasscheibe. Eine spektrophotometrische Prüfung[1]) zeigte, dass seine Durchlässigkeit ausserhalb des Bereichs von 350 bis 393 mμ kleiner als 1% ist. An den Grenzen dieses Bereichs, der von den starken Quecksilberlinien nur die Liniengruppe bei 365 mμ enthält, steigt die Absorption stark an. Schaltet man eine Gelbscheibe oder eine 1 cm dicke Schicht gesättigter Äsculinlösung vor, so sinkt die Durchlässigkeit des Filters für das Licht der Quarzlampe so stark, dass die Thermosäule keinen Ausschlag mehr zeigt. Es wird also auch kein Ultrarot durchgelassen. Das eingestrahlte Licht ist demnach praktisch monochromatisch von der Wellenlänge 365 mμ.

5. Darstellung des Silberchlorids.

Zu $^1/_{20}$ Mol KCl, in 500 cm^3 Wasser gelöst, floss unter Rührung etwas weniger als die äquivalente Menge 1 norm. Silbernitratlösung. Mit 0.1 norm. Silbernitratlösung wurde dann potentiometrisch bis zur Äquivalenz titriert und etwa 1 Stunde lang stark gerührt. Das flockig ausfallende Silberchlorid ging dabei in ein grobkörniges Pulver über. Das Präparat wurde durch mehrmaliges Dekantieren mit Leitfähigkeitswasser ausgewaschen (weiter als Präparate A angeführt).

Ein Teil der Präparate wurde in anderer Weise gefällt. Die KCl- und die $AgNO_3$-Lösung tropften gleichzeitig in 500 cm^3 Wasser, in das eine Silberelektrode eintauchte, deren Potential gegen eine Normalkalomelelektrode während des Ausfällens beobachtet wurde. Die Tropfgeschwindigkeit wurde so reguliert, dass die Lösung nach Ausweis des Potentials stets annähernd äquivalent blieb. Während des Ausfällens treten also bei diesem Verfahren nie grössere Chlor- oder Silberionenkonzentrationen auf (Präparate B).

---

[1]) Für die Ausführung der Prüfung bin ich Herrn Privatdozenten Dr. H. Fromherz zu Dank verpflichtet. Über die dazu benutzte Apparatur vgl. Z. physikal. Ch. (B) 1, 301. 1928.

6. Bestimmung des chemischen Umsatzes.

Bei Versuchen, die eine möglichst weitgehende Steigerung der Genauigkeit der potentiometrischen Titration von Chlor- und Silberionen zum Ziel hatten, beobachteten E. LANGE, E. SCHWARTZ und M. v. STACKELBERG[1]), dass das Potential inkonstant wurde, wenn der das Silberchlorid enthaltende Titrierbecher dem Sonnenlicht oder dem Licht einer Bogenlampe stark ausgesetzt war. Sie schlossen daraus, dass diese Potentialänderungen von der Zersetzung des Silberchlorids durch Licht herrührten. Da die Verfolgung der Beobachtung diesen Schluss bestätigte, lag es nahe, die empfindliche potentiometrische Methode zu benutzen, um den Verlauf der Photolyse des Silberchlorids zu beobachten. Dies geschah bei den ersten Versuchen in der Weise, dass die Chlorionen in der bei potentiometrischen Titrationen allgemein üblichen Weise bestimmt wurden (Methode I). Später wurde ein dem vorliegenden Zweck wesentlich besser angepasstes Verfahren benutzt (Methode II).

Methode I.

Die gesamte, bei Belichtung entstehende Chlorionenmenge wird nach Ende der Belichtung potentiometrisch titriert. Die zur Titration dienende Apparatur war der von LANGE und SCHWARTZ benutzten ähnlich. Zur Titration wurde das Belichtungsgefäss durch einen mit Ammoniumnitratlösung gefüllten Heber mit einer Normalkalomelelektrode verbunden und mit Eis gekühlt, weil die Genauigkeit der Titration durch Verminderung der Löslichkeit des Silberchlorids erhöht wird[2]). Zur Potentialmessung diente eine Walzenmessbrücke in Kompensationsschaltung, als Nullinstrument ein Spiegelgalvanometer von 10^{-9} Amp. Stromempfindlichkeit. Die kleinste beobachtete Potentialdifferenz war $^1/_{50}$ Millivolt. Aus einer Mikrobürette wurde eine $^1/_{1000}$ n. Silbernitratlösung in Portionen von 0·225 cm³ (5 Tropfen) zugesetzt. Obwohl die Titrationskurve wegen des relativ grossen Volumens und der grossen Niederschlagsmenge ein sehr flaches Maximum hatte, konnte die Lage des Äquivalenzpunktes auf $\pm 0·1$ cm³ genau festgelegt werden. Die Schwankungen des Potentials betrugen etwa $^1/_{50}$ Millivolt pro Minute.

[1]) E. LANGE, E. SCHWARTZ und M. v. STACKELBERG, Z. Elektrochem. **32**, 240. 1926; Z. physikal. Ch. **129**, 111. 1927. [2]) E. LANGE und E. SCHWARTZ, loc. cit., S. 241.

Methode II.

Während der Belichtung wird die Potentialänderung verfolgt, die eine in das Belichtungsgefäss eintauchende Silberelektrode gegen eine Normalkalomelelektrode zeigt. Aus dieser Potentialänderung wird in der gleich zu beschreibenden Weise die Menge der entstandenen Chlorionen ermittelt. Belichtungsgefäss und Kalomelelektrode wurden in einen Blechkasten eingebaut, der vom Thermostatenwasser durchströmt war. Die Temperatur des Wassers lag nur etwa 2° über Zimmertemperatur, um grössere Temperaturdifferenzen im Ammoniumnitratheber, die Potentialschwankungen verursachen könnten, zu vermeiden. Es gelang, den im Dunkeln vorhandenen Gang des Potentials unterhalb von 0·003 Millivolt pro Minute zu halten. Um nun die einer gemessenen Potentialänderung entsprechende Chlorionenmenge zu ermitteln, wurde $^1/_{100}$ norm. Silbernitratlösung portionsweise unter Messung der jeweils auftretenden Potentialänderungen zugesetzt. Vor und nach jeder Belichtung wurden in dieser Weise „Potentialkurven" aufgestellt, welche die Potentialverschiebung als Funktion des zugesetzten Volumens Silbernitratlösung darstellten (Fig. 2).

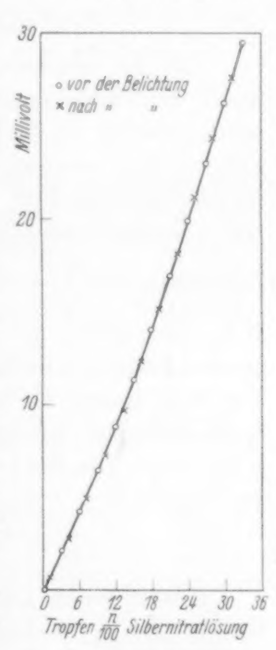


Fig. 2. Potentialkurven.

An jeder dieser beiden Kurven konnte die einer gemessenen Potentialdifferenz entsprechende Menge Chlorionen abgelesen werden. Die gute Übereinstimmung der Potentialkurven und der ihnen entnommenen Chlorionenwerte (vgl. Tabelle 3, Spalte 5) zeigt, dass die bei Belichtung auftretenden Potentialänderungen ausschliesslich auf Entstehung von Chlorionen zurückzuführen sind. Die anderen, durch die Belichtung verursachten Änderungen des Systems, wie z. B. Vergrösserung der Wasserstoffionenkonzentration (bei Reaktion des Chlors mit Wasser entsteht *HCl*) oder Veränderung der Oberfläche und damit des Adsorptionsvermögens des Silberchlorids, haben also keinen feststellbaren Einfluss auf das Potential. Wäre das nämlich der Fall, so müsste sich während der Belichtung die Potentialkurve verändern und die vor und nach der Belichtung gemessenen Potentialkurven könnten dann nicht gleiche Chlorionenwerte liefern. Indem man die

Potentialänderung während der Belichtung verfolgt, erhält man nach Methode II in einem einzigen Versuch die Quantenausbeute für beliebig viele Belichtungszeiten. Hingegen liefert ein Versuch nach Methode I nur die Quantenausbeute für die gesamte Belichtungszeit. Einen weiteren Vorzug bildet die grössere Empfindlichkeit der Methode II. Sie wird immer dann mit Vorteil anzuwenden sein, wenn es sich um potentiometrische Bestimmung sehr kleiner Substanzmengen handelt.

7. Messung der eingestrahlten Energie.

Um die eingestrahlte Energie in absolutem Mass zu erhalten, wurde die Thermosäule T_1 mit der HEFNER-Lampe geeicht, deren Gesamtstrahlung W. GERLACH[1]) gemessen hat. Die Eichung wurde von Zeit zu Zeit wiederholt. Vor jeder Belichtung wurden einige Male mit der Thermosäule T_1 und Thermoelement T_2 (vgl. Abschn. II) die Galvanometerausschläge p_1 bzw. p_2 abwechselnd gemessen, um das Verhältnis $f=\frac{p_1}{p_2}$ zu bestimmen. Dann wurde an Stelle von T_1 das Belichtungsgefäss an den Reflektor angesetzt. Während der nun folgenden Belichtung wurden zur Kontrolle der Intensitätsschwankungen der Quarzlampe die Ausschläge p_2 von Zeit zu Zeit gemessen. Die Schwankungen betrugen bei einer Brenndauer von etwa 2 Stunden 5 bis 10%. Die Zahl $\varDelta Q$ der in der Zeit $\varDelta T$ eingestrahlten Quanten ergibt sich zu:

$$\varDelta Q = \frac{\lambda}{h \cdot c} \cdot E_0 \cdot f \cdot \bar{p}_2 \cdot \varDelta T. \qquad (1)$$

Hier bedeutet λ die Wellenlänge, E_0 die pro Sekunde eingestrahlte Energie für $p_1 = 1$ cm, $\bar{p}_2$ den Mittelwert von p_2 im Zeitabschnitt $\varDelta T$, h die PLANCKsche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit.

8. Genauigkeit der Methode.

Es interessiert vor allem die Genauigkeit, mit welcher der Absolutwert der Quantenausbeute festgelegt ist. Ein systematischer Fehler kann in die Messung bei Bestimmung der Eichkonstante der Thermosäule eingehen. Die Reproduzierbarkeit der Eichung mit der HEFNER-Lampe ist zwar etwa 1·5%[2]). Es ist jedoch möglich, dass ein systematischer Fehler dadurch entsteht, dass die Absorption der Strahlung der HEFNER-Lampe in der Thermosäule von derjenigen der

[1]) W. GERLACH, Physikal. Z. **5**, 577. 1913. [2]) W. GERLACH, loc. cit., S. 581.

Wellenlänge 365 mμ etwas abweicht. Die Genauigkeit der Energiemessung sei deshalb nur zu $\pm 5\%$ angenommen. Die Fehler bei Bestimmung der entstehenden Chlorionen kommen demgegenüber wenig in Betracht, da sie nicht systematischer Natur sind. Der Fehler mit dem der Mittelwert der bestimmten Quantenausbeute behaftet ist, wird daher $\pm 5\%$ kaum überschreiten. Es sei ferner noch der Fehler angegeben, mit dem die Relativwerte der im Verlauf einer Messung nach Methode II bestimmten Quantenausbeuten behaftet sein können. Der maximale Fehler beträgt hier bei der Energiemessung $\pm 2\%$, bei Bestimmung der Chlorionen $\pm 3\%$, insgesamt also maximal $\pm 5\%$.

III. Ergebnisse.

1. Messungen nach Methode I.

Bei den acht nach Methode I (Abschn. B, 6) ausgeführten Messungen, deren Ergebnisse Tabelle 1 enthält, wurden vor der Belichtung 5 cm³ $^1/_{100}$ mol. Natriumnitritlösung zugesetzt.

Tabelle 1. Quantenausbeuten in Gegenwart von Natriumnitrit ($\lambda = 365$ mμ).

Versuch Nr.	Belichtungszeit in Min.	Erg · sec⁻¹ eingestrahlt	Quanten eingestrahlt	*Cl*-Ionen titriert	Quantenausbeute
1	10	$131 \cdot 10^2$	$14{\cdot}5 \cdot 10^{17}$	$12{\cdot}3 \cdot 10^{17}$	0·85
2	16	$116 \cdot 10^2$	$20{\cdot}7 \cdot 10^{17}$	$17{\cdot}5 \cdot 10^{17}$	0·85
3	16	$105 \cdot 10^2$	$21{\cdot}0 \cdot 10^{17}$	$17{\cdot}8 \cdot 10^{17}$	0·85
4	16	$120 \cdot 10^2$	$21{\cdot}3 \cdot 10^{17}$	$18{\cdot}0 \cdot 10^{17}$	0·85
5	24	$114 \cdot 10^2$	$30{\cdot}5 \cdot 10^{17}$	$26{\cdot}4 \cdot 10^{17}$	0·86
6	33	$120 \cdot 10^2$	$43{\cdot}9 \cdot 10^{17}$	$38{\cdot}6 \cdot 10^{17}$	0·88
7	34	$129 \cdot 10^2$	$48{\cdot}7 \cdot 10^{17}$	$40{\cdot}6 \cdot 10^{17}$	0·84
8	36	$125 \cdot 10^2$	$50{\cdot}2 \cdot 10^{17}$	$43{\cdot}9 \cdot 10^{17}$	0·87
					Mittel: 0·86

Die bei Belichtung primär aus dem Silberchlorid entstehenden Chloratome müssen bei Gegenwart von Nitrit im Sinne der Gleichungen (2), (3) oder (4) reagieren, da andere Reaktionsfolgen, wie z. B. (5) zur Bildung von Produkten führen, die von Nitrit reduziert werden. Das gesamte Chlor wird also in Form von Chlorionen erhalten oder reagiert z. T. mit dem Silber zurück:

$$2\,Cl + NO_2^- + H_2O = 2\,Cl^- + 2\,H^+ + NO_3^-, \tag{2}$$

$$4\,Cl + 2\,H_2O = 4\,H^+ + 4\,Cl^- + O_2, \tag{3}$$

$$Ag + Cl = AgCl \text{ (Rückreaktion)}, \tag{4}$$

$$2\,Cl + H_2O = HCl + HClO. \tag{5}$$

Die Quantenausbeute ergibt sich im Mittel zu 0·86, woraus folgt, dass bei Gegenwart von Nitrit die Rückreaktion nach (4) keine grosse Rolle spielt. Immerhin ist die Abweichung vom Wert 1·00 so gross, dass sie den Versuchsfehler von 5% überschreitet. Die Vermutung lag nahe, dass die Quantenausbeute nur bei sehr kleinen Zersetzungen den Wert 1 erreicht. Je mehr elementares Silber im Silberchlorid schon vorhanden ist, mit desto grösserer Wahrscheinlichkeit kann ein photolytisch gebildetes Chloratom mit einem Silberatom zurückreagieren. Ein anderer Umstand, der ein Sinken der Quantenausbeute mit wachsendem Gehalt an Silber verursachen kann, besteht im Auftreten einer neuen, vielleicht nur wenig oder gar nicht photochemisch wirksamen Absorption. Die Zahlen der Tabelle 1 lassen eine Abhängigkeit der Quantenausbeute vom Grad der Zersetzung nicht erkennen, doch war das Intervall von etwa 1:3, in dem sich dieser bewegt, zu klein, um das Vorhandensein einer solchen Abhängigkeit auszuschliessen. Versuche nach Methode II zeigen (vgl. den folgenden Abschnitt), dass mit wachsender Zersetzung die Quantenausbeute in der Tat langsam sinkt.

Unterbleibt der Zusatz von Natriumnitrit, so erhält man, wie die Versuche der Tabelle 2 zeigen, wesentlich kleinere Quantenausbeuten.

Tabelle 2. Quantenausbeuten an Silberchlorid unter Wasser ($\lambda = 365$ mμ).

Versuch Nr.	Belichtungs-zeit in Min.	Erg · sec^{-1} eingestrahlt	Quanten eingestrahlt	*Cl*-Ionen titriert	Quanten-ausbeute
9	28	$128 \cdot 10^2$	$39{\cdot}8 \cdot 10^{17}$	$18{\cdot}0 \cdot 10^{17}$	0·45
10	28	$131 \cdot 10^2$	$40{\cdot}8 \cdot 10^{17}$	$18{\cdot}8 \cdot 10^{17}$	0·46

Da sie recht genau halb so gross waren als mit Nitrit, wurde in der vorläufigen Mitteilung der Schluss gezogen, dass das abgespaltene Chlor mit Wasser nach Gleichung (5) reagiert und die Hälfte des Chlors in unterchloriger Säure gebunden dem potentiometrischen Nachweis entgeht. Die nähere Untersuchung (vgl. die folgende Arbeit) zeigte jedoch, dass unterchlorige Säure sich nicht nachweisen lässt. Auch bei Photolyse in Abwesenheit anderer Akzeptoren als Wasser tritt Halogen nur in Form von Halogenionen auf, wie E. Mutter[1]) schon im Falle des Silberbromids gezeigt hat. Das Ergebnis, dass die Quantenausbeuten bei Photolyse unter Wasser niedriger sind als unter

[1]) E. Mutter, loc. cit.

Tabelle 3. **Quantenausbeuten, gemessen an Silberchloridpräparaten A[1]) unter Nitritlösung ($\lambda = 365$ mμ).**

Versuch Nr.	Mittlere Strahlungsintensität in Erg · sec⁻¹	Belichtungszeit in Min.	10^{17} Quanten eingestr. (ΔQ)	10^{17} Cl-Ionen gefunden (ΔN)	10^{17} Quanten seit Beginn (Q)	10^{17} Cl-Ionen seit Beginn (N)	Quantenausbeute $\frac{\Delta N}{\Delta Q}$
11	$5·2 \cdot 10^3$	0		[2])	0·00	0·00	
			1·70	1·21 1·21			0·71
		3			1·70	1·21	
			2·27	1·99 1·99			0·88
		7			3·97	3·20	
			2·25	2·12 2·12			0·94
		11			6·2	5·3	
			2·81	2·59 2·61			0·93
		16			9·0	7·9	
			3·38	3·10 3·12			0·92
		22			12·4	11·0	
			4·50	4·33 4·35			0·96
		30			16·9	15·3	
			10·7	9·83 9·89			0·92
		49			27·6	25·2	
			6·6	6·02 6·02			0·91
		61			34·2	31·2	
			8·3	7·26 7·26			0·87
		76			42·5	38·5	
			8·3	7·56 7·62			0·91
		91			50·8	46·1	
			11·1	9·46 9·56			0·86
		111			61·9	55·6	
			11·2	9·41 9·53			0·84
		131			73·0	65·1	
			10·7	8·49 8·61			0·80
		150			84·0	73·7	
12	$9·7 \cdot 10^3$	0			0·00	0·00	
			2·28	1·82			0·80
		2			2·28	1·82	
			2·26	1·84			0·82
		4			5·54	3·66	
			5·66	4·79			0·85
		9			11·2	8·5	
			9·0	8·3			0·92
		17			20·2	16·7	
			21·2	19·1			0·90
		36			41·4	35·8	
			24·2	21·7			0·89
		58			65·6	57·5	
			20·5	17·4			0·85
		77			86·0	75·0	
			17·8	14·8			0·83
		94			104	90	

[1]) Vgl. S. 455. [2]) Wegen der beiden in Versuch Nr. 11, Spalte 5, angegebenen Werte vgl. S. 457.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Versuch Nr.	Mittlere Strahlungsintensität in Erg · sec⁻¹	Belichtungszeit in Min.	10^{17} Quanten eingestr. (ΔQ)	10^{17} *Cl*-Ionen gefunden (ΔN)	10^{17} Quanten seit Beginn (Q)	10^{17} *Cl*-Ionen seit Beginn (N)	Quantenausbeute $\frac{\Delta N}{\Delta Q}$
13	$3·7 \cdot 10^3$	0			0·00	0·00	
			3·33	2·66			0·80
		8			3·30	2·66	
			2·88	2·46			0·85
		14			6·2	5·1	
			6·18	5·61			0·91
		29			12·4	10·7	
			7·50	6·61			0·88
		47			19·9	17·3	
			8·50	7·21			0·85
		67			28·4	24·5	
			8·8	7·32			0·84
		88			37·2	31·8	
			9·0	7·50			0·83
		110			46·2	39·3	
			11·7	9·3			0·79
		139			57·9	48·6	
			8·2	6·37			0·78
		159			66·1	55·0	
14	$14·3 \cdot 10^3$	0			0·00	0·00	
			15·6	14·2			0·91
		10			15·6	14·2	
			15·6	14·8			0·95
		20			31·2	29·0	
			16·1	15·0			0·93
		30			47·3	44·0	
			16.1	13·4			0·83
		40			63·4	57·4	
			16·1	14·0			0·86
		50			80·0	71·4	
			16·1	12·2			0·74
		60			96·0	83·6	
			17·7	14·3			0·83
		71			113	98	
			15·6	11·6			0·74
		81			128	110	

Nitrit, ist demnach damit zu erklären, dass unter Wasser teilweise Rückreaktion von Chlor und Silber eintritt. Schon in der geringen angewandten Konzentration von etwa $0·5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter verhindert Nitrit diese Rückreaktion weitgehend.

2. Messungen nach Methode II.

Die Tabellen 3 und 4 enthalten die Ergebnisse der Versuche, bei denen die Bildung der Chlorionen mit Hilfe der Methode II verfolgt wurde. Stets wurde als Chloracceptor 1 cm³ $^1/_{10}$ mol. Nitritlösung

Tabelle 4. **Quantenausbeute, gemessen an Silberchloridpräparaten B**[1]) **unter Nitritlösung** ($\lambda = 365\ m\mu$).

Versuch Nr.	Mittlere Strahlungsintensität in Erg · sec^{-1}	Belichtungszeit in Min.	10^{17} Quanten eingestr. (ΔQ)	10^{17} *Cl*-Ionen gefunden (ΔN)	10^{17} Quanten seit Beginn (Q)	10^{17} *Cl*-Ionen seit Beginn (N)	Quantenausbeute $\frac{\Delta N}{\Delta Q}$
15	9·8 · 10^3	0			0·00	0·00	
			14·2	11·9			0·84
		12			14·2	11·9	
			23·1	21·7			0·94
		32			37·3	33·6	
			22·2	20·6			0·93
		52			59·5	54·2	
			22·6	21·0			0·93
		73			82·1	75·0	
			21·5	19·7			0·92
		93			105	95	
			21·6	19·4			0·90
		113			125	114	
			21·2	18·5			0·87
		133			146	133	
			21·4	18·8			0·88
		153			167	152	
			21·6	20·2			0·93
		173			189	172	
16	11·9 · 10^3	0			0·00	0·00	
			21·0	16·1			0·77
		15			21·0	16·1	
			19·9	18·0			0·91
		30			40·9	34·1	
			19·9	17·3			0·87
		45			60·8	51·4	
			13·2	12·3			0·93
		55			74·0	63·7	
17	12·6 · 10^3	0			0·00	0·00	
			14·5	12·6			0·87
		10			14·5	12·6	
			14·6	13·6			0·93
		20			29·1	26·1	
			25·6	23·0			0·90
		38			54·7	49·1	
			20·8	18·2			0·88
		53			75·5	67·3	
			21·3	17·2			0·81
		68			97	84	
			21·3	18·2			0·85
		83			118	103	
			21·6	17·6			0·82
		98			140	120	
			21·6	18·0			0·84

[1]) Vgl. S. 455.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Versuch Nr.	Mittlere Strahlungsintensität in $Erg \cdot sec^{-1}$	Belichtungszeit in Min.	10^{17} Quanten eingestr. (ΔQ)	10^{17} *Cl*-Ionen gefunden (ΔN)	10^{17} Quanten seit Beginn (Q)	10^{17} *Cl*-Ionen seit Beginn (N)	Quantenausbeute $\frac{\Delta N}{\Delta Q}$
17	$12{\cdot}6 \cdot 10^3$	113			161	138	
			21·6	18·0			0·84
		128			183	156	
			20·6	16·0			0·78
		143			204	172	
			20·0	16·0			0·80
		158			224	188	
			20·0	15·6			0·78
		173			244	204	
			20·4	15·7			0·77
		188			264	220	
			20·4	15·5			0·76
		203			284	235	
18	$9{\cdot}05 \cdot 10^3$	0			0·00	0·00	
			11·9	10·8			0·92
		12			11·9	10·8	
			10·1	10·0			0·99
		22			22·0	20·8	
			10·1	9·7			0·96
		32			32·1	30·5	
			10·0	9·8			0·98
		42			42·1	40·2	
			10·3	10·2			0·99
		52			52·4	50·4	

zugesetzt. In Spalte 2 der Tabellen ist jeweils die mittlere Intensität der Einstrahlung angegeben, in Spalte 3 die Belichtungszeit von Beginn der Belichtung an gerechnet. Spalte 4 enthält die Zahl der Quanten ΔQ, die in den aus den Angaben der Spalte 3 ersichtlichen Zeitabschnitten eingestrahlt wurden, Spalte 5 die Zahl der in diesen Zeitabschnitten gebildeten Chlorionen ΔN. Der Quotient $\frac{\Delta N}{\Delta Q}$ (Spalte 8) stellt für jeden Zeitabschnitt die Quantenausbeute dar. Unter Q und N sind schliesslich noch die Zahlen der zu den Zeiten der Spalte 3 insgesamt eingestrahlten Quanten und gebildeten Chlorionen angeführt. Sie ergeben sich durch Addition der ΔQ und ΔN.

In Fig. 3 sind die Ergebnisse je eines Versuchs mit einem Präparat der Sorte A bzw. B graphisch dargestellt. Man erkennt, dass die Chlorabspaltung in guter Näherung proportional der Einstrahlung verläuft. Sieht man zunächst von den kleinsten gemessenen Belich-

tungszeiten ab, so lässt sich genauer sagen, dass die Quantenausbeuten, die mit Werten beginnen, die innerhalb der Versuchsfehler gleich Eins sind, mit wachsender Belichtungszeit langsam absinken[1]). Die Regelmässigkeit des Abfalls und die Tatsache, dass er bei manchen Versuchen zu gross ist, um auf Messfehler zurückgeführt werden zu können, beweisen, dass er reell ist. Bei den Präparaten A scheinen die Quantenausbeuten schneller zu sinken als bei den Präparaten B, wo sich ein Abfall nur bei dem am weitesten durchgeführten Versuch Nr. 17 zeigt. Der Unterschied liegt jedoch an der Grenze der Versuchsgenauigkeit. Es möge die Feststellung genügen, dass bei nicht

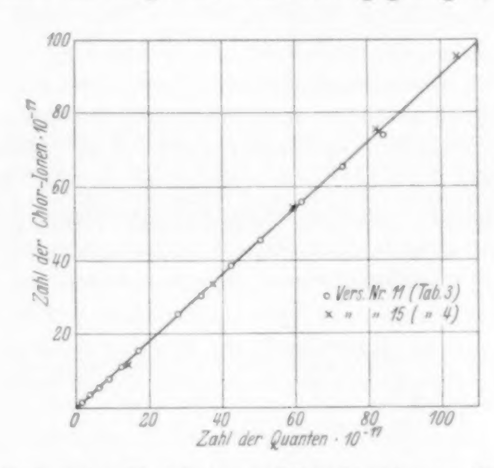


Fig. 3. Verlauf der Photolyse von Silberchlorid unter Nitritlösung.

zu starker Zersetzung die Quantenausbeuten bei allen untersuchten Präparaten innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen und bleibe dahingestellt, ob bei stärkerer Zersetzung die Darstellungsmethode einen Einfluss auf das Verhalten der Präparate bei der Photolyse hat. Beim Silberbromid hat E. Mutter einen solchen Einfluss festgestellt.

Es fällt auf, dass bei den geringsten Belichtungszeiten, wo man auf Grund der besprochenen Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Belichtungszeit die höchsten Werte erwarten sollte, wieder kleinere Werte auftreten. Es liegt nahe, dies darauf zurückzuführen, dass die Chlorabspaltung sich nicht sofort durch eine Potentialände-

[1]) Der Massstab der Fig. 3 ist zu klein, um diesen aus Tabelle 4 ersichtlichen Abfall in der Neigung der Linie erkennen zu lassen.

rung bemerkbar macht. Die Diffusion der im Verlauf der Sekundärreaktion gebildeten Chlorionen in die Lösung wird vermutlich eine endliche Zeit erfordern, so dass zu erwarten ist, dass die Chlorabspaltung sich nicht sofort durch eine Potentialänderung bemerkbar macht. Hierdurch kann ein allmähliches Einsetzen der Chlorabspaltung vorgetäuscht werden. Im selben Sinne kann eine langsame Einstellung der Elektrode wirken. In der Tat scheint nach Abbrechen einer kurzen Belichtung ein Gang im Potential aufzutreten, dessen Unterschied gegen den normalen Gang vor der Belichtung jedoch zu gering ist, um mit einiger Genauigkeit gemessen werden zu können. Um Quantenausbeuten für diese schwachen Belichtungen messen zu können, müsste daher eine noch bessere Konstanz des Potentials erreicht werden. Die Methode versagt also bei sehr kleinen Einstrahlungen[1]. Bei grösseren Einstrahlungen verursacht der verzögerte Einsatz des Potentials keinen merklichen Fehler mehr. Das Ergebnis, dass die Quantenausbeuten innerhalb der Versuchsfehler den Wert Eins erreichen, zeigt, dass in den Silberchloridniederschlägen bei $\lambda = 365$ mμ eine etwaige photolytisch nicht wirksame Absorption, wie sie WEIGERT und SCHÖLLER[2]) annahmen, nur geringen Anteil an der Gesamtabsorption haben könnte, und steht im Einklang mit den Ergebnissen von J. EGGERT und W. NODDACK[3]), die an einer Silberchloridemulsion bei 365 mμ eine Quantenausbeute von der Grössenordnung Eins erhielten.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. FAJANS, möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein ständiges förderndes Interesse meinen ergebensten Dank aussprechen. Herrn Priv.-Doz. Dr. E. LANGE bin ich für manchen wertvollen Rat zu Dank verpflichtet.

[1]) Vgl. jedoch die folgende Arbeit. [2]) WEIGERT und SCHÖLLER, loc. cit.
[3]) J. EGGERT und W. NODDACK, loc. cit.

München, Chem. Labor. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. Physikal.-chem. Abt.

Zur Photolyse des Silberchlorids.

Von

P. Feldmann und **A. Stern.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 4. 31.)

Die Quantenausbeuten bei Belichtung von Silberchlorid unter Nitritlösung mit 365 mμ sind bis zu den kleinsten Zersetzungen herab Eins. — Die zu kleinen Werte, welche mit Hilfe der potentiometrischen Methode sofort nach Abbrechen einer kurzdauernden Belichtung erhalten werden (vgl. vorstehende Arbeit von P. Feldmann), sind darauf zurückzuführen, dass die Einstellung des Potentials nicht momentan erfolgt. — Durch die im sichtbaren Gebiet liegende Absorption, welche durch Silberkeime bedingt wird, die durch Vorbelichtung der Silberchloridniederschläge mit 365 mμ entstanden sind, wird keine die Versuchsfehler übersteigende Bildung von Chlor verursacht, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von J. Eggert und W. Noddack steht. — Bei Belichtung unter Wasser ist infolge Rückreaktion die Quantenausbeute nur etwa 0·5. Ein Auftreten von *HClO* liess sich dabei nicht nachweisen. Ohne Nitritzusatz wird ein anomaler Potentialverlauf beschrieben und zu deuten versucht.

1. Quantenausbeuten bei schwacher Belichtung.

Messungen des einen von uns[1]) haben ergeben, dass die Abspaltung des Chlors bei Belichtung von Silberchlorid mit $\lambda = 365$ mμ der absorbierten Energie angenähert proportional verläuft und dass die Quantenausbeute Werte erreicht, welche innerhalb der Versuchsfehler Eins sind, später jedoch langsam abfallen. Dieses Ergebnis gilt nur dann, wenn durch Zusatz eines Chloracceptors (Natriumnitrit) komplizierende Sekundärreaktionen verhindert werden. Bei den kleinsten beobachtbaren Zersetzungen trat jedoch insofern eine Anomalie auf, als die Quantenausbeute bei Beginn der Belichtung den Wert 1 zu unterschreiten schien. Es war wichtig, gerade dieses Anfangsstadium der Belichtung genauer zu untersuchen. Wenn das Anwachsen der Quantenausbeuten zu Beginn der Photolyse reell war, so bedeutete das, dass die photochemisch wirksame Absorption im Verlauf der Photolyse grösser wird, also zum Teil von den Silberkeimen herrührt, die bei der Photolyse gebildet werden. Das würde der Auffassung entsprechen, die F. Weigert vertritt, die aber be-

[1]) Vgl. die vorstehende Arbeit.

sonders von J. EGGERT und W. NODDACK bestritten wird[1]). Nun war die Chlorabspaltung mit Hilfe der Potentialänderung verfolgt worden, die eine Silberelektrode zeigt, welche in die belichtete Suspension von Silberchlorid in Wasser eintauchte. (Näheres über die Methode ist in vorstehender Arbeit enthalten.) Es war damals nicht möglich gewesen sicher zu entscheiden, ob die Abweichung von der Linearität, welche bei kleinen Zersetzungen beobachtet wurde, nicht etwa durch verzögerte Einstellung des Potentials vorgetäuscht war. Hierzu war es nämlich notwendig Versuche anzustellen, bei denen die Belichtung nach kurzer Zeit unterbrochen wurde, um zu sehen, ob nach Verdunklung das Potential sich noch ändert, gegebenenfalls war es nötig die Einstellung konstanten Potentials abzuwarten. Bei den schwachen Belichtungen, um die es sich handelt, beträgt nun die gesamte Potentialänderung nur 1 bis 2 Millivolt. Wenn die Versuche Aussicht auf Erfolg haben sollten, war es daher für diesen Zweck nötig, eine noch bessere Konstanz des Potentials zu erreichen, als dies für die Zwecke der in I angegebenen Versuche der Fall war, da ein nennenswerter Gang des Potentials im Dunkeln einen grossen Fehler verursachen musste. Zahlreiche Versuche zeigten, dass die Potentialkonstanz für verschiedene Elektroden verschieden gut war. Vorbehandlung wie Anätzen, Versilbern und dergleichen verbesserte die Konstanz der Elektroden nicht. Dagegen gelang es bei Prüfung verschiedener in die gleiche Lösung eintauchender Elektroden, die wir einfach durch Einkitten von Silberdraht in Glasröhren herstellten, in etwa 50% der Fälle solche Elektroden zu finden, die ausgezeichnete Konstanz zeigten. Wir können nicht angeben, wodurch sich die konstanten Elektroden von anderen, ebenso hergestellten, aber inkonstanten unterscheiden. Es genügte jedoch, dass sich stets Elektroden von guter Konstanz finden liessen.

In Fig. 1 ist der Potentialverlauf während einer Messung dargestellt. Man erkennt, dass nach Abbrechen der Belichtung (E) das Potential noch etwa 10 Minuten lang weiter fällt. Setzt man den gesamten Potentialabfall von Konstanz zu Konstanz in Rechnung, so erhält man eine Quantenausbeute von 0·99. Würde man die Belichtung in Punkt E nicht unterbrechen und das bei E auftretende Potential der Rechnung zugrunde legen, so würde man eine Quantenausbeute von nur 0·68 finden. Durch die Trägheit der Potential-

[1]) Wegen der Literaturangaben vgl. die vorstehende Arbeit von P. FELDMANN, Z. physikal. Ch. 12. 499. 1931. Weiter als I zitiert.

einstellung wird also zu Beginn der Belichtung eine Unterschreitung des Quantenäquivalents vorgetäuscht. Später tritt dies deshalb nicht mehr in Erscheinung, weil sich bald ein stationärer Zustand einstellt, in dem das Potential dem richtigen Wert stets um den gleichen kleinen

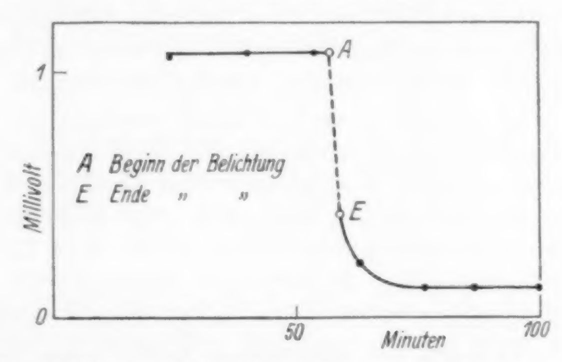


Fig. 1. Trägheit der Potentialeinstellung bei Belichtung von *AgCl* unter Nitritlösung.

Betrag nachhinkt. In Tabelle 1 sind die Versuche zusammengestellt, bei denen der Potentialabfall entsprechend Fig. 1 gemessen, bei denen also die Belichtung unterbrochen und Konstanz des Potentials abgewartet wurde.

Tabelle 1. Quantenausbeuten an Silberchlorid unter Nitritlösung ($\lambda = 365$ mμ).

10^{17} Quanten eingestrahlt	10^{17} *Cl*-Ionen gefunden	Quantenausbeuten
1·71	1·70	0·99
2·52	2·63	1·05
2·38	2·12	0·89
2·24	2·15	0·96
4·46	4·61	1·03
3·39	3·52	1·04
		Mittel: 0·99

Die Quantenausbeuten sind innerhalb der Versuchsfehler 1. Die früher (vgl. I) bei schwacher Belichtung beobachtete Abweichung vom Äquivalenzgesetz ist damit als durch Trägheit der Potentialeinstellung vorgetäuscht aufgeklärt. Für ein Anwachsen der wirksamen Absorption während der Belichtung sind also keinerlei Anhaltspunkte vorhanden.

2. Die photochemische Wirksamkeit der bei Vorbelichtung neu entstehenden Absorption.

Durch unsere bisherigen Messungen ist sichergestellt, dass die gesamte Absorption in reinem Silberchlorid für $\lambda = 365$ mμ mit der Quantenausbeute 1 wirksam ist. Während der Belichtung überlagert sich nun der ursprünglich vorhandenen Absorption eine neue, die durch Bildung von Silberkeimen im Silberchlorid bedingt ist. Um zu prüfen, ob auch diese neue Absorption photochemisch wirksam ist, wurde mit $\lambda = 365$ mμ vorbelichtetes Silberchlorid mit Licht aus dem sichtbaren Spektralbereich belichtet. Vom unbelichteten Silberchlorid wird sichtbares Licht nur sehr schwach absorbiert. Die Absorption des vorbelichteten Silberchlorids im Sichtbaren ist also fast ausschliesslich der durch Belichtung neu entstehenden Absorption zuzuschreiben. Zur Nachbelichtung mit Wellenlängen des sichtbaren Spektralgebietes wurde das Ultraviolett der Quarzlampe mittels eines Äsculinfilters ausgeschaltet. Von starken Quecksilberlinien werden dann noch die bei 405, 436, 546 und 579 mμ durchgelassen. Die Messung wurde in derselben Weise ausgeführt wie bei den früheren Versuchen mit $\lambda = 365$ mμ (vgl. I). Nitrit wurde stets zugesetzt. Auch bei nicht vorbelichtetem Silberchlorid traten bei Belichtung hinter dem Äsculinfilter kleine Potentialgänge von schwankender Grösse auf, die einer Abspaltung von maximal $5 \cdot 10^{15}$ Chloratomen pro Minute entsprachen. Vorbelichtung mit $\lambda = 365$ mμ verstärkte bei der Nachbelichtung diese Potentialgänge nicht merklich. Die Schwankungen der Potentialgänge, die bei diesen Versuchen auftraten, sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass bei schwacher Absorption die Silberelektroden der Belichtung ausgesetzt sind und ferner darauf, dass die Stärke der Absorption im Silberchlorid stark von Zufälligkeiten wie Rührgeschwindigkeit abhängen wird. Für Präparate, die bei der Nachbelichtung vollständig absorbierten (Vorbelichtung grösser als $5 \cdot 10^{18}$ Quanten) kann eine obere Grenze für die Wirksamkeit der neu entstandenen Absorption abgeschätzt werden. Die gesamte vom Äsculinfilter durchgelassene Intensität betrug $2{\cdot}0 \cdot 10^4$ Erg/sec^{-1}. Den bolometrischen Messungen von A. Pflüger[1]) ist zu entnehmen, dass die schwächste der durchgelassenen Linien nämlich die bei 405 mμ etwa ein Sechstel der Gesamtintensität also etwa $0{\cdot}3 \cdot 10^4$ Erg/sec^{-1} hat, was einer Einstrahlung von $3{\cdot}5 \cdot 10^{17}$ Quanten pro Minute entspricht.

[1]) A. Pflüger, Physikal. Z. 5, 414. 1904.

Selbst wenn man den gesamten Potentialgang, der bei der Nachbelichtung auftritt, einer photochemischen Wirksamkeit der neu entstandenen Absorption zuschreibt, also den Gang, der auch ohne Vorbelichtung auftritt mitrechnen, so ergibt sich als obere Grenze für die Quantenausbeute im vorbelichteten Silberchlorid bei 405 mμ der Wert 0·014. Für die übrigen vom Äsculinfilter durchgelassenen Quecksilberlinien wird wegen ihrer grösseren Intensität dieser Wert noch niedriger.

Die durch Vorbelichtung mit 365 mμ im Sichtbaren neu auftretende Absorption ist demnach, wenn überhaupt, nur sehr wenig photochemisch wirksam. Dies könnte überraschen angesichts der Tatsache, dass es möglich ist Silberhalogenide durch Vorbelichtung spektral zu sensibilisieren, wie zuerst E. BECQUEREL beobachtete[1]). Doch fanden J. EGGERT und W. NODDACK[2]), dass die Quantenausbeute an der vorbelichteten Valentaemulsion, einer Chlorsilbergelatineemulsion mit überschüssigen organischen Silbersalzen, die den Effekt der Sensibilisierung durch Vorbelichtung verhältnismässig stark zeigt, im Grün unter 1% liegt. An einer Emulsion von reinem Silberchlorid in Gelatine war der Effekt noch schwächer. Unsere Ergebnisse befinden sich mit diesen Beobachtungen durchaus in Übereinstimmung. Auch bei 365 mμ dürfte die Absorption im Silberchlorid durch Belichtung erhöht werden. Die sich überlagernde neue Absorption wird aber bei dieser Wellenlänge ebensowenig photolytisch wirksam sein wie im Sichtbaren. Die bei 365 mμ gemessene Quantenausbeute 1 gilt daher ausschliesslich für die Absorption im unzersetzten Silberchlorid. In der Unwirksamkeit der bei Belichtung neu auftretenden Absorption ist der Grund dafür zu sehen, dass die Quantenausbeuten mit wachsender Zersetzung fallen.

H. KIESER[3]) glaubt aus seinen Messungen am bindemittelfreien Silberbromid bei 436 mμ schliessen zu können, dass die bei Belichtung neu entstehende Absorption zur Photolyse stark beiträgt. KIESER führt eine Verteilung der Gesamtabsorption auf photolytisch gebildetes Silber und unzersetztes Silberbromid durch, die auf dem Ansatz beruht, dass sowohl die Reflexion an der Silberbromidoberfläche als der dem unzersetzten Silberbromid zukommende Anteil der Gesamtabsorption dem vom Silber nicht bedeckten Teil der Silberbromid-

[1]) Vgl. EDER, Handbuch der Photogr., 3. Aufl., Bd. 2, 1, bearbeitet von LÜPPO-CRAMER, S. 315ff. 1927. [2]) J. EGGERT und W. NODDACK, Z. Physik **31**, 922. 1925. [3]) H. KIESER, Z. wiss. Phot. **26**, 1. 1928.

oberfläche proportional sei. Setzt Kieser nun nur die vom unzersetzten Silberbromid nach seiner Berechnung absorbierte Energie in Rechnung, so ergibt sich eine erhebliche Überschreitung des Quantenäquivalents, woraus geschlossen wird, dass eine Energieübertragung vom Silber auf Silberbromid stattfindet. Die Berechtigung des von Kieser gemachten Ansatzes ist jedoch mehr als zweifelhaft, da er die Kompliziertheit des Vorganges der diffusen Reflexion unberücksichtigt lässt. Wir glauben daher nicht, dass die Versuche Kiesers eine hohe photolytische Wirksamkeit der neu entstehenden Absorption beweisen. Die noch weiter gehende Annahme F. Weigerts und W. Schöllers[1]), wonach die Lichtempfindlichkeit des Silberchlorids ganz oder wenigstens in der Hauptsache der sensibilisierenden Wirkung von Silberkeimen zuzuschreiben wäre, lässt sich mit den Ergebnissen der Arbeiten von Eggert und Noddack, Kieser, Mutter, Hilsch und Pohl[2]), sowie mit den Ergebnissen dieser Arbeit nicht vereinbaren[3]). Wohl am unmittelbarsten zeigen die Messungen von Hilsch und Pohl, dass die Lichtempfindlichkeit der Silberhalogenide der diesen Körpern charakteristischen Absorption zuzuschreiben ist.

3. Photolyse bei Abwesenheit von Nitrit.

a) Anomaler Potentialverlauf.

Als wir versuchten, die Abspaltung von Chlor aus Silberchlorid ohne Zusatz von Nitrit, im übrigen aber unter den gleichen Bedingungen wie früher, mit Hilfe von Potentialmessungen zu verfolgen, zeigte sich ein eigenartiger Effekt. Ist Nitrit zugegen, so sinkt das Potential bei Belichtung entsprechend einer der eingestrahlten Energie proportionalen Chlorabspaltung und wird bei Verdunkeln rasch wieder konstant. Ganz anders ist das Verhalten, wenn Nitrit fehlt und die Intensität der Einstrahlung gross ist. Der Potentialverlauf entspricht dann der Kurve in Fig. 2*a*. Das Potential ändert sich ganz unregelmässig, es kommt sogar gelegentliches Steigen des Potentials vor, so als ob manchmal die Chlorionen nicht entstehen sondern verschwinden würden. Nach Abbrechen der Belichtung beobachtet man noch stundenlang raschen Potentialabfall. Der Effekt ist von der Inten-

[1]) F. Weigert und W. Schöller, Ber. Berl. Akad. **1921**, 641. Vgl. ferner den Beitrag F. Weigerts in Eders Handbuch II, 1, S. 247, 1927. [2]) Eggert und Noddack, Kieser, Mutter, Hilsch und Pohl, loc. cit. vgl. I. [3]) Vgl. die Nachprüfung und Kritik der experimentellen Befunde von Weigert und Schöller durch Eggert und Noddack (Z. Physik **31**, 942. 1925).

sität der Einstrahlung stark abhängig. Fig. 2*b* zeigt den Potentialverlauf bei Belichtung mit kleiner Intensität. Er ist wieder ebenso einfach wie bei Gegenwart von Nitrit.

Es wurde zunächst untersucht, ob das Silberchlorid nach Verdunkeln noch Chlor abgibt. Hierzu wurden 50 cm³ der Lösung kurz nach der Belichtung vom Silberchlorid abpipettiert (Teil A). Der Rest der Lösung (Teil B) blieb mit dem Silberchlorid in Berührung, bis Konstanz des Potentials eingetreten war. In beiden Teilen der Lösung wurden dann die Chlorionen potentiometrisch mit $^{1}/_{1000}$ norm.

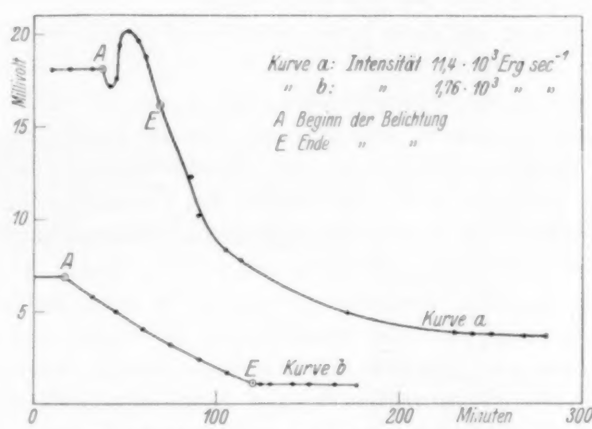


Fig. 2. Potentialverlauf bei Belichtung von *AgCl* unter Wasser.

Silbernitrat titriert. Nimmt man an, dass der nach Ende der Belichtung auftretende Potentialabfall (Fig. 2*a*) von einer Abgabe von Chlor aus dem Niederschlag herrührt, so kann man errechnen, wie gross die Differenz zwischen dem Silbernitratverbrauch von je 50 cm³ der Lösungsteile A und B sein müsste. Diese Differenzen sind für zwei Versuche in Tabelle 2 Spalte 4 angegeben. Der Silbernitratverbrauch erweist sich jedoch für Teil A und B gleich gross (vgl. Tabelle 2 Spalte 1 und 2).

Tabelle 2.

Verbrauch an $^{1}/_{1000}$ norm. Silbernitrat von je 50 cm³ Lösung		Differenz B—A	
Teil A	Teil B	gef.	ber.
0·20 cm³	0·18 cm³	— 0·02 cm³	0·64 cm³
1·29 „	1·23 „	— 0·01 „	0·85 „

Der Potentialabfall nach Verdunkeln beruht also nicht darauf, dass der Niederschlag noch Chlor abgibt. Es wäre denkbar, dass nach Verdunkeln Chlorionen zwar nicht aus dem Niederschlag, aber aus einem instabilen Zwischenprodukt in der Lösung gebildet werden. Dieses Zwischenprodukt müsste jedoch oxydierende Wirkung haben, denn es kommen ausser $HClO$ und $HClO_2$ nur noch Oxyde des Chlors oder Chlormoleküle in Frage. Oxydierende Substanzen haben sich jedoch nicht nachweisen lassen. Die Jodstärkereaktion fällt negativ aus. Auch hat Zusatz von Nitrit nach der Belichtung keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Potentialabfalls.

Um zu prüfen, ob nicht etwa Belichtung der Elektroden den komplizierten Potentialverlauf verursache[1]), wurden Versuche angestellt, bei denen die Silberelektrode durch ein Silberblech abgeschirmt war. Dies änderte jedoch nichts an den beschriebenen Erscheinungen. Auch eine Elektrode, die erst nach Ende der Belichtung in die Lösung getaucht wird, zeigt Fallen des Potentials an.

Eine Annahme, die unsere Beobachtungen erklären kann ist die einer Löslichkeitserhöhung des Silberchlorids im Licht. Diese Annahme scheint zunächst wenig wahrscheinlich zu sein. Sie lässt sich aber mit bekannten und viel untersuchten Erscheinungen in Zusammenhang bringen, nämlich mit den sogenannten Zerstäubungserscheinungen des Halogensilbers[2]). Vor allem Silberjodid zeigt bei Belichtung eine Erhöhung des Dispersitätsgrades. Mit erhöhtem Dispersitätsgrade nimmt aber die Löslichkeit zu. Der in Fig. 2 dargestellte Potentialverlauf könnte so erklärt werden, dass dem Potentialabfall, welcher der Bildung von Chlorionen bei Belichtung entspricht, ein Potentialanstieg überlagert ist, welcher durch eine Erhöhung der Löslichkeit des Silberchlorids und damit der Silberionenkonzentration im Licht verursacht ist[3]). Der Potentialabfall nach Verdunkelung würde dann dem Zurückgehen der Löslichkeit auf den normalen Wert entsprechen. In der ausgedehnten Literatur über die „Zerstäubungserscheinungen"[4]) finden sich Angaben, wonach halogenabsorbierende

[1]) Dieser Verdacht wurde deshalb nahe gelegt, weil bei Versuchen, wo das Gefäss sehr wenig $AgCl$ enthielt und die Elektroden daher sehr stark dem Licht ausgesetzt waren, unregelmässige Potentialschwankungen auftraten. [2]) Siehe Eders Handbuch II, 1, bearbeitet von Lüppo-Cramer, an zahlreichen Stellen, S. 82, 211, 284. [3]) Eine Prüfung dieser Hypothese durch Leitfähigkeitsmessungen ist im Gange. [4]) Vgl. besonders Schultz Sellack, Pogg. Ann. **143**, **442**. 1879; ferner die in Eders Handbuch besprochenen Arbeiten von Lüppo-Cramer, H. Scholl, H. Nordenson u. a.

Substanzen diesen entgegenwirken. Hiermit würde übereinstimmen, dass die beschriebenen Unregelmässigkeiten im Potentialverlauf in Gegenwart von Nitrit nicht beobachtet wurden.

b) Quantenausbeuten an Silberchlorid unter Wasser.

Wenn Nitrit nicht zugegen ist, so ist es bei grosser Strahlungsintensität wegen Auftretens des im vorigen Abschnitt beschriebenen Effekts nicht möglich, die Photolyse des Silberchlorids durch Potentialbeobachtung während der Belichtung zu verfolgen. Bei kleinen Inten-

Tabelle 3.

Quantenausbeuten an Silberchlorid unter Wasser ($\lambda = 365 \mathrm{m}\mu$).

Versuch Nr.	Mittlere Intensität $\mathrm{Erg} \cdot \mathrm{sec}^{-1}$	Belichtungszeit in Minuten	10^{17} Quanten eingestr. (ΔQ)	10^{17} Cl-Ionen gef. (ΔN)	10^{17} Quanten seit Beginn (Q)	10^{17} Cl-Ionen seit Beginn (N)	Quantenausbeute $\frac{\Delta N}{\Delta Q}$
1	$1.76 \cdot 10^3$	0			0.00	0.00	
			3.50	1.86			0.53
		18			3.50	1.86	
			2.51	1.60			0.64
		29			6.0	3.5	
			2.86	1.74			0.61
		43			8.9	5.2	
			2.82	1.37			0.49
		58			11.7	6.6	
			2.98	1.38			0.46
		74			14.7	8.0	
			2.80	1.19			0.43
		88			17.5	8.0	
			2.60	1.10			0.42
		103			20.1	10.2	
2	$1.97 \cdot 10^3$	0			0.00	0.00	
			2.26	1.43			0.63
		10			2.26	1.43	
			2.20	1.14			0.52
		23			4.5	2.5	
			2.53	1.52			0.61
		34			7.0	4.0	
			3.90	2.16			0.56
		52			10.9	6.2	
			3.90	1.91			0.49
		69			14.8	8.1	
			3.90	1.30			0.45
		82			17.7	9.4	
			3.48	1.87			0.54
		97			21.2	11.3	

Hier bedeuten ΔQ bzw. ΔN die Zahlen der in den aus Spalte 3 ersichtlichen Zeitabschnitten eingestrahlten Quanten bzw. gefundenen Chlorionen. Q und N die seit Beginn der Belichtung eingestrahlten Quanten bzw. gefundenen Chlorionen.

sitäten stört jedoch, wie schon erwähnt, dieser Effekt nicht, so dass dann die Potentialänderung der Chlorabspaltung entspricht. Tabelle 3 enthält die Ergebnisse von Messungen, die an Silberchlorid unter Wasser bei kleiner Intensität ausgeführt wurden[1]), Fig. 3 gibt eine graphische Darstellung des Verlaufs der Photolyse. Die Chlorabspaltung verläuft in erster Näherung proportional der Einstrahlung, wie das auch in Gegenwart von Nitrit der Fall ist. Die Quantenausbeuten betragen aber, wenn Nitrit fehlt, im Mittel nur etwa 0·5. Dieser Wert stimmt gut mit den Resultaten der in vorstehender Arbeit angeführten Messungen überein, wo nach einer etwas anderen Methode die Quantenausbeute 0·46 gefunden wurde. Dort wurde schon angegeben, dass dieses Ergebnis damit zu erklären ist, dass in Abwesenheit des Chlor-

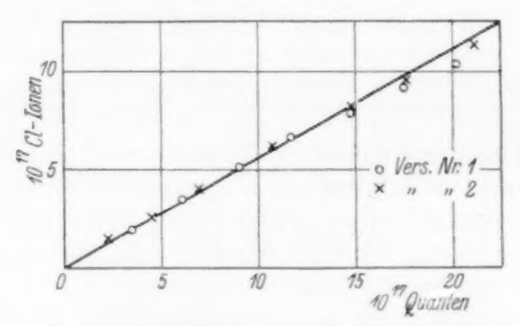


Fig. 3. Photolyse von *AgCl* unter Wasser.

acceptors Natriumnitrit teilweise Rückreaktion von Chlor mit Silber eintritt. Eine andere Deutung, wonach ein Teil des Chlors als *HClO* dem Nachweis entgehen sollte[2]), hat sich nicht bestätigt. Unterchlorige Säure liess sich nicht nachweisen, wie für Belichtung mit grosser Intensität schon in Abschnitt 1 angeführt wurde. Auch bei kleiner Intensität liess sich mit der Jodstärkereaktion *HClO* nicht nachweisen. Ebensowenig trat hier auf Zusatz von Nitrit am Ende der Belichtung eine Potentialänderung auf, wie sie bei Vorhandensein unterchloriger Säure durch die bei der Reduktion entstehenden Chlorionen verursacht werden müsste. Es wäre möglich, dass *HClO* zwar intermediär entsteht aber rasch wieder zerfällt, unter Bildung von *HCl* und O_2. Daher wurde die Beständigkeit von *HClO* in Gegenwart von *AgCl* untersucht, indem Lösungen von 10^{-4} mol. *HClO*

[1]) Näheres über die Versuchsmethode vgl. I, Methode II. [2]) P. Feldmann, Naturw. **16**, 530. 1928.

mit *AgCl* geschüttelt und jodometrisch titriert wurden. Nach $6^1/_2$stündigem Schütteln hatte die *HClO*-Konzentration um 14 % abgenommen. Stärker, nämlich 35 %, war die Konzentrationsabnahme bei Schütteln mit geschwärztem Silberchlorid, was vermutlich darauf beruht, dass die unterchlorige Säure mit dem Belichtungssilber reagiert. Aus den Versuchen (S. 474), welche ergaben, dass bei Zusatz von Nitrit nach der Belichtung eine Potentialänderung nicht auftritt, folgt, dass die *HClO*-Konzentration kleiner als 10^{-6} Mol/Liter war, da eine Änderung der Cl^--Konzentration von dieser Grössenordnung noch sicher hätte beobachtet werden müssen. Der Zerfall von *HClO* in Gegenwart von *AgCl* geht zu langsam, als dass er das Fehlen selbst von Spuren *HClO* erklären könnte. Eine eventuelle vorübergehende Bildung von *HClO* wäre mit diesen Beobachtungen nur dann verträglich, wenn diese an der Silberchloridoberfläche gleich wieder zerfällt. Unsere Beobachtungen stimmen überein mit den Ergebnissen E. Mutters[1]), der nachwies, dass bei der Photolyse von Silberbromid[2]) unter Wasser nur *HBr* und O_2 gebildet wird.

Wir gestatten uns, Herrn Prof. Dr. K. Fajans für vielfache Anregung und das dieser Arbeit stets entgegengebrachte liebenswürdige Interesse ergebenst zu danken.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft spricht der eine von uns (P. Feldmann) für das zur Durchführung dieser Arbeit gewährte Stipendium ergebenen Dank aus.

[1]) E. Mutter, Z. wiss. Phot. **26**, 193. 1929. [2]) Versuche an Silberbromid mit der in vorstehender und dieser Arbeit benutzten Methode sind im Gange.

München, Chem. Labor. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. Physikal.-Chem. Abt.

Berichtigung zu der Arbeit Quantenmechanik der Adsorptionskatalyse.

Von

M. Born und **V. Weisskopf**[1]).

Wie uns Herr FROMHERZ, München, freundlich mitteilt, ist in der Schlussformel (17) unserer Arbeit ein Rechenfehler. Sie heisst richtig

$$\Gamma_B^A = 10^{13} \frac{P^l}{l!} e^{-P}$$

$$P = 180\, a^2.$$

Die Tabelle S. 217 ist entsprechend zu ändern und lautet:

Γ	$l = 10$	$l = 15$	$l = 20$	$l = 25$	$l = 30$
$a = 0{\cdot}4$	$(3{\cdot}10^{13})$	$(2{\cdot}10^{15})$	$(2{\cdot}10^{16})$	$(6{\cdot}10^{16})$	$(7{\cdot}10^{16})$
$a = 0{\cdot}6$	$3{\cdot}10^{1}$	$8{\cdot}10^{4}$	$5{\cdot}10^{7}$	$9{\cdot}10^{9}$	$6{\cdot}10^{11}$
$a = 0{\cdot}8$	$1{\cdot}10^{-18}$	$6{\cdot}10^{-14}$	$7{\cdot}10^{-10}$	$2{\cdot}10^{-6}$	$3{\cdot}10^{-3}$
$a = 1{\cdot}0$	$7{\cdot}10^{-45}$	$4{\cdot}10^{-39}$	$4{\cdot}10^{-34}$	$1{\cdot}10^{-29}$	$1{\cdot}10^{-25}$

An dem Ergebnis der Arbeit wird nichts geändert.

---

[1]) Z. physik. Ch. (B) **12**, 206. 1931.

Autorenregister von Band 12.

Sachregister zu Band 6—12.

Jahreszahlen.

1929: Band 6. 1930: Band 7 bis 10. 1931: Band 11 und 12.

Autorenregister zu Band 6—12.

Jahreszahlen.

1929: Band 6. 1930: Band 7 bis 10. 1931: Band 11 und 12.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparata, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen bezifferten, Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. **Die Kosten für Korrekturen**, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, **müssen den Herren Autoren belastet werden.** Der Verlag trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Drevesstrasse 16, bzw.
Herrn Prof. Dr. Simon, Breslau 16, Borsigstr. 23.